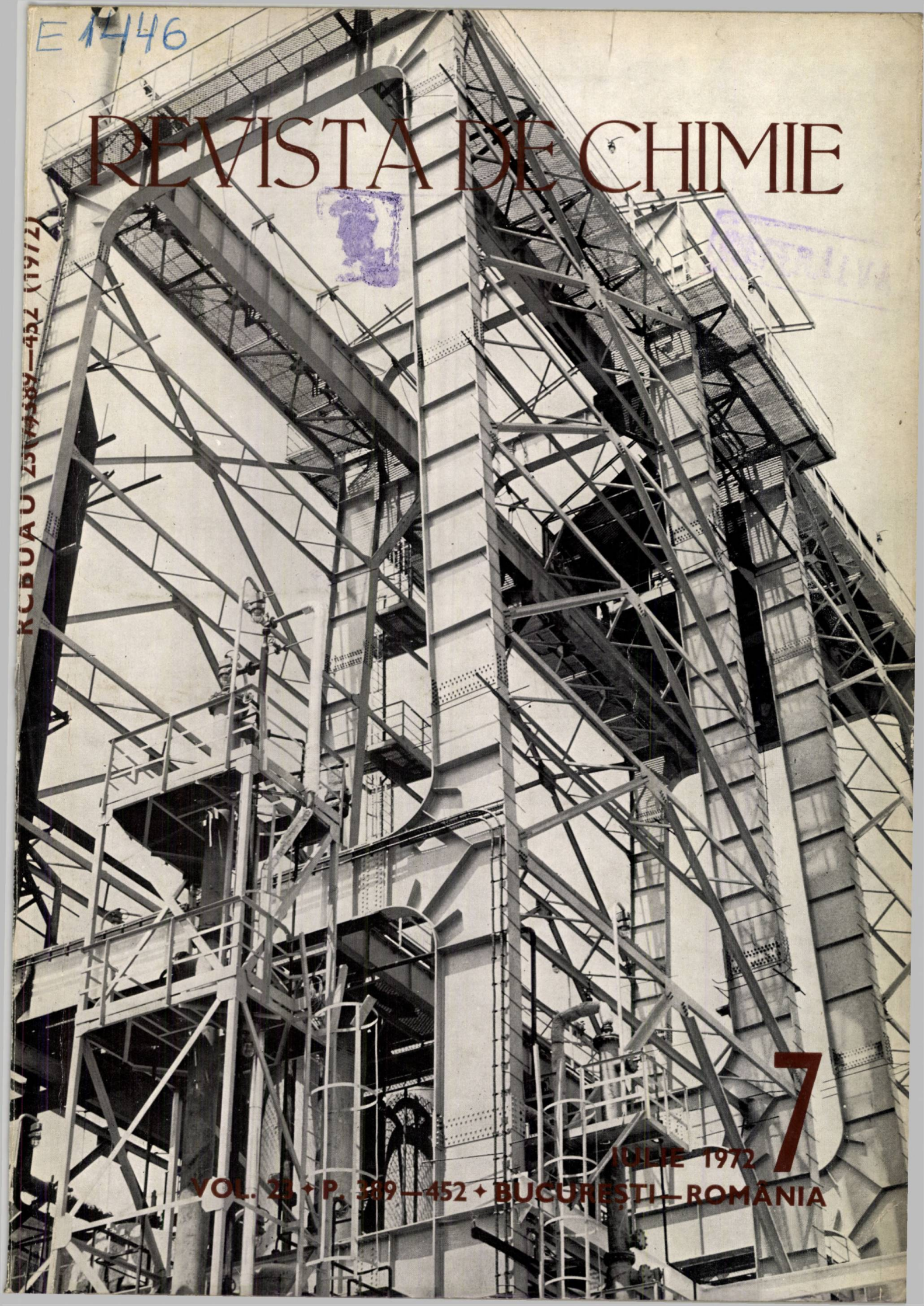
E 1446

REVISTA DE CHIMIE

RCBUAU 23(7)389—452 (1972)



7
IULIE 1972
VOL. 23 ✦ P. 389—452 ✦ BUCUREȘTI—ROMÂNIA

Gama variată de pigmenți TIOXIDE asigură industriei vopselelor posibilitatea de a realiza finisaje de calitate superioară prin utilizarea celor mai moderne metode: electrodepunere, prăfuire, acoperire cu bobină și rulouri, spraiul obișnuit cu aer.

BTP TITANIUM PIGMENTS

Tioxide®

Pigmenți albi pentru industrie

Tioxide International

LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON W1A 4XP · ENGLAND

organizație de vînzări pentru grupul de firme British Titan

219P-F·4A·1Rm

PUBLICOM

OROSZ MŰSZAKI KÖNYVTÁR

Nr. 7
IULIE
VOL. 23
1972

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

★ ★ ★	389—390	Fapte concrete, contribuții imediate la marea chemare a partidului: Cincinalul înainte de termen
★ ★ ★	391—393	Apă — industrie chimică — apă
I. GRIGORIU	395—399	Introducerea sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor și dotarea industriei chimice din R.S. România cu tehnica de calcul în perioada 1971—1980
A. DINESCU, I. STRUGARU, E. SĂVEANU și G. TEODORESCU	400—403	Studiul stabilității termice și al solubilității unor complecși metal — piridinici. II
C. LITEANU și M. MARC	404—406	Concentrarea acidului fosforic prin distilarea azeotropică a apei cu xilen
M. MUSA, A. CARAMAN și E. POP	407—409	Studiul centrilor activi ai unor alumine prin spectrometrie în infraroșu, la chemosorbția piridinei
M. CONSTANTINESCU și M. BĂLESCU NEAȚĂ	410—412	Influența *p*H-ului asupra procesului anodic de degajare a oxigenului pe grafit
AL. DĂNESCU și M. MARINESCU	413—416	Determinarea valorilor maxime ale densității curentului de saturație în flăcări
I. CURIEVICI, D. PERETZ și A. SEGAL	417—420	Un nou agent termic în instalațiile industriale. Proprietăți gazo- și termodinamice. Domenii de utilizare
I. J. VASILESCU	421—422	Variația parachorului și refrachorului cu temperatura. Principiile unor noi metode pentru studiul echilibrului tautomer
V. V. JINESCU	423—429	Asupra conceptului de presiune la fluidele nenewtoniene
★ ★ ★	430—432	Colocviul C.E.E. cu privire la problemele mediului
★ ★ ★	433—436	Rezoluția Conferinței pe țară a inginerilor și tehnicienilor

CRONICĂ

394,

PROGRESE ÎN CHIMIE

437

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

440

DOCUMENTARE

447

RECENZII

446

COMITETUL DE REDACȚIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing **B. Roșca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

chimimport

CHIMIMPORT
BUCAREST
ROUMANIE

exporte une gamme etendue de produits chimiques de base et intermediaires

CITONS EN PARTICULIER

SUBSTANCES INORGANIQUES

CARBURE DE CALCIUM
BICARBONATE DE SOUDE
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
GEL DE SILICE
BICHROMATE DE SOUDE
CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE
SULFATE D'ALUMINIUM
OXYDE DE MAGNESIUM
CARBONATE DE MAGNESIUM
CHLORE LIQUÉFIÉ

SOLVANTS ET INTERMÉDIAIRES ORGANIQUES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYLE-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLORÉTHYLÉNE
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
TRICHLORETHYLÈNE
CHLORURE DE METHYLÈNE
PHÉNOL
ANHYDRIDE PHTALIQUE
ANHYDRIDE MALÉIQUE

CAOUTCHOUC SYNTHETIQUE

Caoutchouc Butadiène-Styrène
Types: 1500, 1502, 1712

MATIÈRES PLASTIQUES

CHLORURE DE POLYVINYLE

(Diverse types de suspension et d'émulsion)
POLYETHYLÈNE DE HAUTE PRESSION
POLYSTYRÈNE (types d'usage général et antichoc)

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUES,
ACIDE OXALIQUE

ALKYLAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
TRIÉTHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE

NOIR DE CARBONE

Types:

CARBOMET S (MPC)
CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300 (SRF-1)
REBONEX-I (ISAF)
REBONEX-IH (ISAF-HS)
REBONEX-H (HAF)
REBONEX-HS (HAF-HS)

Nous vous prions de nous adresser des demandes aussi pour d'autres produits chimiques

CHIMIMPORT
BUCAREST ROUMANIE
10 Bd. Republicii, boîte postale 525
Téléphone: 16.06.36
Telex: 011—184 et 011—185
Télégrammes:
CHIMIMPORT BUCAREST

CONTENTS

* * *

Editorial 389

* * *

Water — Chemical Industry — Water 391

I. GRIGORIU

The Introduction of Controllsystems with automatic data processing means and Endowment of the Chemical Industry of the S.R. of Romania with Calculation Technique in the Period of 1971—1980 395

A. DINESCU, I. STRUGARU, E. SĂVEANU, G. TEODORESCU

A Study on the Heat Stability and Solubility of Some Metal-Pyridinic Compounds. II 400

C. LITEANU, M. MARC

Phosphoric Acid Concentration by Azeotropic Distillation of Water with Xylene 404

M. MUSA, A. CARAMAN, E. POP

Studying the Active Centers of Some Aluminas by Infrared Spectrometry in Pyridine Chemosorption 407

M. CONSTANTINESCU, M. BĂLESCU-NEAȚĂ

The pH Influence on the Anodic Process of Oxigen Releasing on Graphite 410

AL. DĂNESCU, M. MARINESCU

Determining the Maximum Values of the Saturation Current Density in Flames 413

I. CURIEVICI, D. PERETZ, A. SEGAL

A New Heat Carrier in the Industrial Plants. Gaso- and Thermodynamic Properties. Utilization Fields 417

I. J. VASILESCU

Variation of Parachor and Refrachor with Temperature. Principles of Some New Methods for Studying the Tautomeric Equilibrium 421

V. V. JINESCU

Concerning the Pressure Concept in Non-Newtonian Fluids 423

* * *

The E.E.C. Symposium on Environmental Problems 430

OPSZ KÖZGAZDASÁGI EGYETEM KÖNYVTÁR 1893

A. Dinescu, I. Strugaru, E. Săveanu, G. Teodorescu: **A Study on the Heat Stability and Solubility of Some Metal-Pyridinic Compounds. II**

The compounds of the type $[Me^{II} Py_2] (SCN)_2$, where Me^{II} Cu, Zn or Cd are thermogravimetrically studied. It has been followed the solubility in water; water and ammonium thiocyanate; water and pyridine; water, ammonium thiocyanate and pyridine, at the concentrations indicated in the sinterization methods of these compounds for the temperature interval from 4 to 60°C, for a period of 34 hours.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 400
D.C. 541.8:547.821

C. Liteanu, M. Marc: **Phosphoric Acid Concentration by Azeotropic Distillation of Water with Xylene**

The possibilities have been studied of concentrating the phosphoric acid solutions of 32% P_2O_5 by removing the water as azeotrope, an installation allowing the recycling of xylene into the system being used for that purpose.
It has been found that irrespective of the ratio phosphoric acid solution — xylene, in the pressure field of 510—740, a final concentration of about 97% H_3PO_4 is reached. The water from the system is not entirely removed at the boiling temperature of the azeotrope water — xylene, but only until reaching a concentration of 83—85% H_3PO_4. Starting from this concentration, the role of the electrolyte H_3PO_4 beings to be felt and due to the „saline effect'' the azeotrope decomposes and the xylene quantity gradually diminishes as the acid concentration increases.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 404
D.C. 661.634.2:66.048.63

M. Musa, A. Caraman, E. Pop: **Studying the Active Centers of Some Aluminas by Infrared Spectrometry in Pyridine Chemosorption**

Two series of active aluminas, namely P_{100} and Al_{300} have been studied by infrared spectrometry in pyridine chemosorption, in order to determine the ratios of the concentrations of Lewis and Brönsted centers [PL]/[PB].
The thermic treatment formed in the two series different transition aluminas, namely γ-alumina in P_{100} and η or θ-alumina in Al_{300}.
The ratios [PL]/[PB] are situated over the upper limit obtained by Basilia and Kantner with silicoaluminas indicating an overwhelming prevalence of Lewis centers.
The behaviour of the spectrum of pyridine chemisorbed on an imported silicoalumina — the UOP — has been followed for comparison purposes.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 407
D.C. 547.821:543.422.4:661.183.82

Al. Dănescu, M. Marinescu: **Determining the Maximum Values of the Saturation Current Density in Flames**

The paper presents the theoretical variation limits of the values of saturation current density measured both in the reaction zone and outside. The density of the saturation current in the reaction zone is limited by the charge production speed and by its thickness. Outside the reaction zone, the maximum current density is given by reaching a potential difference under the action of which an additional ionization may occur.
Considering that the experimental measurements are made with uncooled rods, the order of magnitude of the thermoemission current density has been compared with that due to charge density in flames, the conclusion being reached that the first is about 10^4 times lower and completely negligible.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 413
D.C. 537.311

V. V. Jinescu: **Concerning the Pressure Concept in Non-Newtonian Fluids**

It is demonstrated that the tensor of the normal components of tension is not a sphaerical tensor in the case of non-newtonian viscous fluids. To this effect, on the basis of the presently used constitutive equations, the form is deduced of the expression of the normal components of tension for the flowing at constant or variable speed as a function of temperature profile and speed variation.
It results that, especially in the case of non-newtonian fluids, it is not allowed to draw conclusions concerning the flow on the basis of measuring the pressure variation on the wall, since it is not possible to eliminate from the measured value the influence of local kinematics. It also results that relations are needed which would allow to estimate the pressure along the flowing direction as a function of the pressure measured at the wall, relations that would also take into account the heat dissipation effects.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 423
D.C. 532.135

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Передавая статья 389

* * *

Вода — Химическая промышленность — Вода 391

И. ГРИГОРИУ

Внедрение систем управления средствами автоматической переработки данных и оснащение химической промышленности С. Р. Румыния Расчетной Техникой в период 1971—1980 гг 395

А. ДИНЕСКУ, И. СТРУГАРУ, Е. СЭВЯНУ, Г. ТЕОДОРЕСКУ

Изучение термической стабильности и растворимости некоторых пиридиново-металлических комплексов. (Заметка II) 400

К. ЛИТЯНУ. М. МАРК

Концентрация фосфорной кислоты путем азеотропной дистиляции ксиленом 404

М. МУСА, А. КАРАМАН, Е. ПОП

Изучение активных центров некоторых глиноземов путем И. К. спектрометрии при хемосорбции пиридина 407

М. КОНСТАНТИНЕСКУ, М. БЭЛЕСКУ-НЯЦЭ

Влияние pH на анодиый процесс выделения кислорода на графит 410

А. ДЭНЕСКУ, М- МАРИНЕСКУ

Определение максимальных величин плотности тока насыщения пламени 413

И. КУРИЕВИЧ, Д. ПЕРЕТЦ, А. СЕГАЛ

Новый термический агент в промышленных установках. Газо и термодинамические свойства. Области применения. 414

И. Ж. ВАСИЛЕСКУ

Изменение парахора и реактора от температуры. Принципы нового метода для изучения таутомерного равновесия 421

В. В. ЖИНЕСКУ

О понятии напряжения у неньютоновых жидкостях 423

х х х Коллоквиум Е.Е.К. по воиросам окружающей среды. 430

А. Динеску, И. Стругару, Е. Сэвяну, Г. Теодореску: **Изучение термической стабильности и растворимости некоторых пиридиново-металлических комплексов. (заметка** II).

Изучается термогравиметрически комплексные соединения типа $[Me^{II}\ Py_2]\ (SCN)_2$ где Me^{II}=Cu, Zn или Cd. Наблюдают растворимость в воде: вода и тиоцианат аммония; вода и пиридин; вода, цианат аммония и пиридин, с концентрациями указанными в методах по синтеризированию этих комплексов для интервала температуры от 4—60 °C для периода времени в 34 часа.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 400
Д. К. 541.8:547.821

К. Литяну, М. Марк: **Концентрация фосфорной кислоты путем азеотропной дистилляции воды ксиленом**

Изучали возможности концентрации растворов фосфорной кислоты с 32 % P_2O_5 путем удаления воды в качестве азеотропа, проводя работу в установке которая позволяла бы рециркуляцию ксилена в системе. Отметили что независимости от отношения раствор фосфорной кислоты-ксилен, в области давления 510—740, доводят конечную концентрацию до приблизительно 97% H_3PO_4. Не удаляется вся вода из системы при температуре кипения азеотропа вода-ксилен, но только до достижения концентрации в 83—85% H_3PO_4. От этой концентрации начинает чувствоваться роль электролита H_3PO_4 на азеотроп и благодаря «соляному эффекту» расщепляется и количество ксилена уменьшается постепенно, по мере увеличения концентрации кислоты.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 404
Д. К. 661.634.2:66.048.63

М. Муса, А. Караман, Е. Поп: **Изучение активных центров некоторых глиноземов путем И. К. спектрометрии при хемосорбции пиридина**

Изучали две серии активных глиноземов, P_{100} и Al_{300} путем И. К. спектрометрии, при хемосорбции пиридина, с целью определения отношения концентрации центров Левис и Брёнстед [PL]/[PB]. Термическая обработка образовала в этих двух сериях различные переходные глиноземы, а именно γ — глиновем в P_{100} и γ_i или θ— глинозем в Al_{300}. Отношения [PL]/[PB] находятся за высшим пределом полученным Басилой и Кантнером для силиког линозема, указывая подавляющее превосходство центров Левис. Для сравнения, наблюдали и поведение спектра хемисорбированного пиридина на импортном глиноземе (ИОР).

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 407
Д. К. 547.821:543.422.4:661.183.82

А. Дэнеску, М. Маринеску: **Определение максимальных величин плотности тока насыщения пламени**

В работе приводятся теоретические пределы изменения величин плотности тока насыщения, измеряемого в зоне реакций, а также и вне ее. Плотность тока насыщения в реакционной зоне ограничена скоростью произведенной зарядом и ее толщиной. Вне реакционной зоны максимальная плотность тока дается достижением потенциальной разницы, под действием которой может появится дополнительная ионизация. Учитывая что опытные измерения проводятся зондами неохлажденными в накаленном режиме, порядок величин плотности тока термопередачи с плотностью тока заряда из пламени, приходят к заключению что первый меньше приблизительно на 10^4 раза и не заслуживает внимания.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 413
Д. К. 537.311

В. В. Жинеску: **О понятии напряжения у неньютоновых жидкостях**

В содержании работы демонстрируется что тензор нормальных компонентов напряжения, в случае вязких неньютоновых жидкостях, не является сферическим тензором. В этом смысле, на основании составных уровнений применяемых в настоящее время выводится форма выражения нормальных составных напряжения для течения с постоянной скоростью или с переменной скоростью, в зависимости от профиля температуры и изменения скорости. Выводят что в особенности в случае неньютоновых флюидов, нельзя делать выводы о дебите на основании измерения изменения напряжения на стене, т.к. нельзя удалить из измеренной величины, влияние локальной кинематики. Выводят также что необходимы отношения которые позволили бы определить давление по направлению течения, в зависимости от давления измеренного на стене, отношения которые учитывали бы и рассеяние тепла.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 423
Д. К. 532.135

INHALT

* * *

Leitartikel 389

* * *

Wasser — Chemieindustrie — Wasser 391

I. GRIGORIU

Einführung des Leitungssystems mit automatischen Datenverarbeitungsmitteln und Ausstattung der Chemieindustrie in der S.R. Romänien mit der Rechnungstechnik in der Zeitspanne 1971—1980 395

A. DINESCU, I. STRUGARU, E. SĂVEANU, G. TEODORESCU

Untersuchung der Wärmebeständigkeit und Löslichkeit einiger Metall-Pyridinverbindungen. II 400

C. LITEANU, M. MARC

Konzentration der Phosphorsäure durch azeotropische Destillation des Wassers mit Xylol 404

M. MUSA, A. CARAMAN, E. POP

Untersuchung der aktiven Kernpunkte einiger Alaunerden durch Infrarotspektrometrie bei der Chemosorbtion des Pyridins 407

M. CONSTANTINESCU, M. BĂLESCU-NEAȚĂ

Einfluss des pH auf den anodischen Vorgang der Sauerstoffentwicklung auf Graphit 410

AL. DĂNESCU, M. MARINESCU

Bestimmung der Höchstwerte der Dichte des Sättigungsstroms in der Flamme 413

I. CURIEVICI, D. PERETZ, A. SEGAL

Gas- und thermodynamische Eigenschaften. Anwendungsbereiche 417

I. J. VASILESCU

Veränderung des Parachors und Refrachors mit der Temperatur. Prinzipien neuer Methoden für das Studium des tautomeren Gleichgewichts 421

V. V. JINESCU

Über den Druckbegriff bei nichtnewtonischen Flüssigkeiten 423

* * *

Kolloquium der Europäischen Wirtschaftskommission über Probleme der Umwelt 430

A. Dinescu, I. Strugaru, E. Săveanu, G. Teodorescu: **Untersuchung der Wärmebeständigkeit und Löslichkeit einiger Metall-Pyridinkomplexe. II**

Vom thermogravimetrischen Standpunkt aus werden die Komplexe vom Typ $[Me^{II}Py_2](SCN)_2$, wobei Me^{II} = Cu, Zn oder Cd ist, untersucht. Die Löslichkeit wurde in Wasser: Wasser und Rhodatammonium; Wasser und Pyridin; Wasser, Rhodatammonium und Pyridin verfolgt. Die Konzetration entsprach den Angaben für die Sinterisierungsmethoden dieser Komplexe für den Temperaturbereich von 4 – 60°C und der Dauer von 34 Stunden.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 400

D.K. 541.8:547.821

C. Liteanu, M. Marc: **Konzentration der Phosphorsäure durch azeotropische Destillation des Wassers mit Xylol**

Es wurden die Möglichkeiten der Konzentration der Phosphorsäurelösungen von 32% P_2O_5 durch die Beseitigung des Wassers als Azeotrop untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Anlage, die dem Umlauf des Xylols im System gestattet, verwendet.
Dabei wurde festgestellt, dass ungeachtet des Verhältnisses Phosphorsäurelösung-Xylol, im Druckbereich 510—740, eine Endkonzentration um 97% H_3PO_4 erreicht wird. Bei der Siedetemperatur des Azeotrops Wasser-Xylol, wird nicht die gesamte Wassermenge aus dem System entfernt, sondern nur bis zur Erreichung der Konzetration 83—85% H_3PO_4. Von diesem Punkt an, ist der Einfluss des H_3PO_4-Elektrolyts auf den Azetrop zu verspüren und infolge des „Salineffekts" wird dieser aufgelöst und die Xylolmenge fällt schrittweise im Verhältnis zur Steigerung der Säurekonzetration ab.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 404

D.K. 661.634.2:66.048.63

M. Musa, A. Caraman, E. Pop: **Untersuchung der aktiven Kernpunkte einiger Alaunerden durch Infrarotspektrometrie, bei der Chemosorbtion des Pyridins**

Durch Infrarotspektrometrie wurden, bei der Chemosorption des Pyridins, zwei Reihen aktiver Alaunerden, P_{100} und Al_{200}, im Hinblick auf die Bestimmung der Verhältnisse der Konzentrationen der Lewis- und Brönsted-Kernpunkte [PL]/[PB] untersucht.
Die Wärmebehandlung bildete in den beiden Reihen verschiedene Übergangs-Alaunerden u.z. γ-Alaunerde in P_{100} und η-oder ϑ-Alaunerde in Al_{200}.
Die Verhältnisse [PL]/[PB] stehen über dem oberen Grenzwert, den Basilia und Kanter bei Alaunerdesilizium erzielt haben, und weisen ein überwältigendes Übergewicht der Lewis-Kernpunkte auf.
Vergleichsweise wurde auch das Verhalten des Spektrums des Pyridins bei Chemosorbtion für ein importieres Alaunerdesilizium (UOP) verfolgt.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 407

D.K. 547.821:543.422.4:661.183.82

Al. Dănescu, M. Marinescu: **Bestimmung der Höchstwerte der Dichte des Sättigungsstroms in der Flamme**

Es werden die theoretischen Grenzwerte der Dichteveränderung des Sättigungsstroms dargelegt, der sowohl in der Reaktionszone, als ausserhalb davon gemessen wurde. Die Dichte des Sättigungsstroms in der Reaktionszone ist durch die Entstehungsgeschwindigkeit der Ladungen und ihrer Dicke begrenzt. Ausserhalb der Reaktionszone ist die maximale Stromdichte durch das Erreichen eines Potentialunterschieds gegeben, unter dessen Wirkung eine zusätzliche Ionisierung auftreten kann.
Davon ausgehend, dass die Versuchsmessungen mit nichtgekühlten Sonden unter Inkandeszenzbedingungen vorgenommen werden, wurde die Dichtegrösse des Wärme-Emissiosstroms mit jener verglichen, die der Ladungsdichte in der Flamme bedingt und die Schlussfolgerung gezogen, dass erstere etwa um das 10^4 fache kleiner und vollkommen ohne Bedeutung ist.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 413

D.K. 537.311

V. V. Jinescu: **Über den Druckbegriff bei nichtnewtonischen Flüssigkeiten**

Der Verfasser erbringt den Beweis, dass der Tensor der normalen Spannungskomponenten, im Falle nichtnewtonischer zäher Flüssigkeiten, kein kugelförmiger Tensor ist. In diesem Sinne wurde, auf Grund der zur Zeit verwendeten Konstitutivgleichungen, die Ausdrucksform der normalen Spannungskomponenten für eine Strömung mit konstanter oder veränderlicher Geschwindigkeit, im Verhältnis zum Temperaturprofil und der Geschwindigkeitsveränderung abgeleitet.
Daraus geht hervor, dass im Falle nichtnewtonischer Flüssigkeiten, keine Schlussfolgerungen in bezug auf die Durchflussmenge, anhand der Veränderung des Wandungsdrucks gezogen werden können, da aus den gemessenen Werten, der Einfluss der örtlichen Kinematik nicht ausgeschaltet werden kann. Ferner wurde festgestellt, dass Beziehungen notwendig sind, um den Druck in Strömungsrichtung und im Verhältnis zu dem, an der Wandung gemessenen Druck zu bewerten. Diese Beziehungen müssen jedoch auch die Wirkung der Wärmezerstreuung in Betracht ziehen.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 423

D.K. 532.135

SOMMAIRE

* * *

Editorial 389

* * *

L'eau — industrie chimique — l'eau 391

I. GRIGORIU

Introduction des systèmes de direction à l'aide de transformation automatique des dates et l'équipement en tehnique de calcul de l'industrie chimique de la R.S.R. entre 1971—1980 395

A. DINESCU, I. STRUGARU, E. SĂVEANU, G. TEODORESCU

Etude de la stabilité thermique et de la solubilité de certains complexes métal-pyridiniques. II 400

C. LITEANU, M. MARC

Concentration de l'acide phosphorique par distillation azéotropique de l'eau au xylène 404

M. MUSA, A. CARAMAN, E. POP

Etude des centres actifs de certaines alumines par spectrométrie en infrarouge, à la chémosorption de la pyridine 407

M. CONSTANTINESCU, M. BĂLESCU-NEAȚĂ

L'influence du pH sur le processus anodique de dégagement de l'oxigène sur graphite 410

Al. DĂNESCU, M. MARINESCU

Détermination des valeurs maximums de la densité du courant de saturation dans les flammes 413

I. CURIEVICI, D. PERETZ. A. SEGAL

Un nouvel agent thermique dans les installations industrielles. Propriétés gazo- et thermodynamiques. Domaines d'utilisation 417

I. J. VASILESCU

Variation du parachor et du refrachor avec la température. Les principes de quelques nouvelles méthodes pour l'étude de l'équilibre tautomère 421

V. V. JINESCU

Au sujet du concept de pression chez les fluides non-newtoniens 423

* * *

Le Colloque de la C.E.E. sur les problèmes du milieu 430

A. Dinescu, I. Strugaru, E. Săveanu, G. Teodorescu: **Etude de la stabilité thermique et de la solubilité de certains complexes métal-pyridiniques. II**

On étudie par voie thermogravimétrique les complexes du type $[(Me^{II}\ Py_2)](SCN)_2$, où Me^{II} = Cu, Zn ou Cd. On suit la solubilité dans l'eau; l'eau et le thiocyanate d'ammonium; eau et pyridine; eau, thiocyanate d'ammonium et pyridine, aux concentrations indiquées dans les méthodes de sintérisation de ces complexes pour l'intervalle de température de 4 à 60°C, pour une période de 34 heures.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 400

C.D. 541.8:547.821

C. Liteanu, M. Marc: **Concentration de l'acide phosphorique par distillation azéotropique de l'eau au xylène**

On a étudié les possibilités de concentration des solutions d'acide phosphorique à 32% P_2O_5 en éliminant l'eau comme azéotrope, dans une installation qui permet le recyclage du xylène dans le système. On a observé que quelque soit le rapport solution d'acide phosphorique — xylène, dans le domaine de pression 510—740, on parvient à une concentration finale d'environ 97% H_3PO_4. L'eau du système n'est pas entièrement éliminée à la température d'ébullition de l'azéotrope eau-xylène, mais seulement jusqu'à l'atteinte d'une concentration de 83—85% H_3PO_4. A partir de cette concentration, commence à se faire sentir le rôle de l'électrolyte H_3PO_4 sur l'azéotrope et, en raison, de l'"effet salin", l'azéotrope se décompose et la quantité de xylène diminue graduellement à mesure que s'accroît la concentration de l'acide.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 404

C.D. 661.634.2:66.048.63

M. Musa, A. Caraman, E. Pop: **Etude des centres actifs de certaines alumines par spectrométrie en infrarouge, à la chémosorption de la pyridine**

Deux séries d'alumines actives, à savoir P_{100} et Al_{300} ont été étudiées par spectrométrie en infrarouge, à la chémosorption de la pyridine, en vue de déterminer les rapports des concentrations des centres Lewis et Brönsted [PL]/[PB].
Le traitement thermique a formé dans les deux séries des alumines de transition différentes, à savoir γ-alumine dans P_{100} et η ou θ-alumine dans Al_{300}.
Les rapports [PL]/[PB] se situent au-dessus de la limite supérieure obtenue par Basilia et Kantner chez les silicoalumines, ce qui indique la prépondérance écrasante des centres Lewis.
A des fins de comparaison, on a suivi aussi le comportement du spectre de la pyridine chémisorbée sur une silicoalumine importée, l'UOP.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 407

C.D. 547.821:543.422.4:661.183.82

Al. Dănescu, M. Marinescu: **Détermination des valeurs maximums de la densité du courant de saturation dans les flammes**

L'article présente les limites théoriques de variation des valeurs de la densité du courant de saturation, mesurée autant dans la zone de réaction qu'en dehors de celle-ci. La densité du courant de saturation dans la zone de réaction est limitée par la vitesse de production des charges et par son épaisseur. Au dehors de la zone de réaction, la densité maximum du courant est donnée par l'atteinte d'une différence de potentiel, sous l'action de laquelle une ionisation supplémentaire peut apparaître.
Tenant compte du fait que les mesurages expérimentaux se font par des sondes non refroidies en régime d'incandescence, l'ordre de grandeur de la densité du courant de thermoémission a été comparé à celui qui est dû à la densité de charges de la flamme et il a été conclu que le premier était d'environ 10^4 plus petit et complètement négligeable.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 413

C.D. 537.311

V. V. Jinescu: **Au sujet du concept de pression chez les fluides non-newtoniens**

Il est démontré dans cette étude que le tenseur des composantes normales de la tension n'est pas, dans le cas des fluides visqueux non-newtoniens, un tenseur sphérique. A cet effet, sur la base des équations constitutives utilisées à présent, on déduit la forme de l'expression des composantes normales de la tension pour l'écoulement à vitesse constante ou à vitesse variable, en fonction du profil de la température et de la variation de la vitesse.
Il résulte que, particulièrement dans le cas des fluides non-newtoniens, il n'est pas permis de tirer des conclusions sur le débit à base du mesurage de la variation de la pression sur la paroi, car on ne peut pas éliminer de la valeur mesurée l'influence de la cinématique locale. Il résulte également la nécessité d'avoir des relations qui permettent d'évaleur la pression de la direction de l'écoulement, en fonction de la pression mesurée à la paroi, lesquelles relations doivent aussi tenir compte des effets de dissipation de chaleur.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 7, p. 423

C.D. 532.135

MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS ... 1883

FAPTE CONCRETE, CONTRIBUȚII IMEDIATE LA MAREA CHEMARE A PARTIDULUI: CINCINALUL ÎNAINTE DE TERMEN

Conferința Națională a partidului și cea de-a XXV-a aniversare a Republicii — evenimente de o remarcabilă însemnătate în viața partidului și statului nostru — sînt întîmpinate cu entuziasm de muncitorii, inginerii, tehnicienii, de către toți lucrătorii unităților industriei noastre chimice.

Cincinalul înainte de termen. Iată țelul pentru atingerea căruia sînt mobilizate energiile creatoare ale chimiștilor. Sînt cunoscute obiectivele actualului plan cincinal pentru realizarea cărora partidul și guvernul nostru acordă o grijă deosebită industriei chimice. Mărturie grăitoare în această privință este vizita de lucru făcută de tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU în unele unități ale industriei chimice din județele Brașov și Vîlcea, care a prilejuit un contact nemijlocit cu muncitorii, inginerii și tehnicienii, un dialog deschis cu aceștia cu privire la problemele curente ale muncii, sarcinile de perspectivă, condițiile lor de muncă și de viață. Prezența conducătorului partidului și statului la Făgăraș a coincis cu un eveniment important în viața acestui centru industrial — semnicentenarul Combinatului.

Cu acest prilej, referindu-se la îndeplinirea angajamentelor luate de multe întreprinderi în scopul realizării cincinalului în patru ani și jumătate, secretarul general al partidului a spus: „Fără nici o îndoială că îndeplinirea acestor angajamente cere eforturi serioase: o mai bună organizare a muncii și folosire a capacităților de producție, creșterea eficienței economice generale, reducerea serioasă a cheltuielilor materiale de producție, ridicarea simțitoare a productivității muncii".

Hotărît să întîmpine cu însemnate succese Conferința Națională a partidului și a 25-a aniversare a proclamării Republicii, colectivul Combinatului chimic-Făgăraș și-a sporit angajamentele inițiale, propunîndu-și să realizeze suplimentar, pînă la sfîrșitul anului, o producție globală de 50 mil. lei, în loc de 25 mil. lei, un beneficiu de 26 mil. lei, cu 11 mil. lei mai mult decît prevedea angajamentul luat la începutul anului, și să livreze la export produse în valoare de 10 mil. lei valută.

De asemenea, chimiștii de pe marea platformă industrială a municipiului Pitești au realizat, în primele cinci luni ale acestui an, importante succese în muncă, depășind sarcinile de plan la producția-marfă cu 21 mil. lei și realizînd un plus de beneficii care se cifrează la 3,5 mil. lei. Angajamentele inițiale de depășire a sarcinilor de plan pe acest an au fost suplimentate substanțial. Astfel, la valoarea producției globale această suplimentare se cifrează la 10 mil. lei, ca și la producția-marfă, de altfel. În același timp, suplimentarea angajamentului la beneficii este de cinci mil. lei, ca și la reducerea cheltuielilor de producție. Aceste sume se materializează, în principal, în obținerea în plus a sute de tone de produse petrochimice.

În actualul cincinal petrochimia pitești ană se dezvoltă pe noi și importante coordonate economice, prin construirea aici a celei de-a doua etape a combinatului petrochimic și a etapei a 3-a a rafinăriei, unități care însumează aproape 30 de noi instalații tehnologice și obiective de asigurare a utilităților. O dată cu dezvoltarea combinatului de la Pitești, va spori considerabil producția și în celelalte unități ale industriei chimice. Atmosfera de puternic entuziasm în marea întrecere socialistă ne îndreptățește să afirmăm că realizarea angajamentelor luate va contribui în mod hotărîtor la concretizarea înainte de termen a marilor sarcini ale cincinalului. Prin intermediul presei, radioului, televiziunii, întregul nostru popor face cunoștință cu realizările obținute, cu suplimentarea substanțială a angajamentelor în vederea întîmpinării cît mai frumoase a celor două mari evenimente pe care le sărbătorim anul acesta. Așa, de exemplu, prima unitate bucureșteană cu planul semestrial îndeplinit a fost o întreprindere a industriei chimice „VISCOFIL". Pînă la sfîrșitul lunii iunie, aici a fost obținută o suplimentare în valoare de 3,6 mil. Desfășurată în condițiile însuflețitoare ale întrecerii socialiste, lucrările conferințelor extraordinare ale organizațiilor județene de partid au prilejuit exprimarea unor mobilizatoare angajamente suplimentare privind diferite ramuri sau obiective economice, toate aceste angajamente avînd ca trăsătură comună hotărîrea de a asigura realizarea cincinalului înainte de termen.

Bilanțul perioadei 1 ianuarie — 31 mai 1972 relevă faptul că în județul Bacău, de exemplu, s-a realizat o producție-marfă suplimentară de 91 mil. lei. La acest succes au contribuit din plin și unitățile industriei chimice, care au fabricat suplimentar policlorură de vinil și cauciuc.

La dezvoltarea Județului Alba, o contribuție însemnată aduce Uzina de produse sodice-Ocna Mureș. În cinstea măreților evenimente din viața partidului și poporului nostru, colectivul de la „Soda" a hotărît să-și dubleze angajamentele luate în întrecerea socialistă pe acest an. La producția-marfă s-a suplimentat angajamentul anual de la 1 000 000 lei cît era inițial, la 2 000 000 lei, iar la sortimentul sodă caustică de la 500 t la 3 500 t. Întreaga depășire se preconizează să fie realizată în exclusivitate pe seama productivității muncii. La acest indicator, față de 2 628 lei pe salariat, cît s-a prevăzut inițial, s-a hotărît să se ajungă la 3 943 lei pe salariat. Întreaga producție va fi realizată cu cheltuieli mai mici.

„Să învățăm unii de la alții" — iată o valoroasă inițiativă născută în focul întrecerii socialiste pentru înfăptuirea cincinalului înainte de termen, pentru obținerea unor produse în cantități sporite, de calitate tot mai bună și cît mai ieftine. Un astfel de apel la întrajutorare tovărășească și schimb de experiență a fost lansat de comuniștii de la Combinatul chimic din Turnu Măgurele către comuniștii de la Combinatul chimic-Craiova. „Considerînd acest schimb de experiență, se spune în scrisoare, ca un act de mare răspundere pentru fiecare dintre noi, de întrajutorare tovărășească, de la om la om, de la comunist la comunist, propunem ca reprezentanții celor două unități să preia în mod reciproc toate atribuțiile de serviciu ale colegilor lor, să fie încadrați în formații de lucru, să participe efectiv la activitățile care au loc în această perioadă în unitatea respectivă, la acțiuni ale organizațiilor de partid destinate intensificării și sporirii eficacității întrecerii socialiste". În scrisoarea chimiștilor craioveni se subliniază acceptarea ideii schimbului și faptul ca ei sînt gata să trimită un eșalon de muncitori fruntași. Ca urmare, grupe de specialiști — operatori chimiști, A. M. C.-iști — se vor deplasa dintr-un combinat într-altul, spre a lucra pe instalații similare, existente în ambele unități. În felul acesta, se va crea posibilitatea studierii practice a stilului de muncă, a căilor și mijloacelor existente în fiecare combinat în parte pentru înlăturarea neajunsurilor, însușirii și dezvoltării experienței pozitive. Dacă ne referim tot la sectorul de îngrășăminte chimice, exemplele de realizări și suplimentări de angajamente sînt destul de interesante.

Astfel, specialiștii Combinatului de îngrășăminte azotoase „AZOMUREȘ" din Tîrgul Mureș au elaborat o tehnologie originală de obținere a acidului azotic concentrat, metodă care poate fi aplicată în instalațiile existente, cu unele adaptări tehnice minime. O altă realizare se referă la un reactor pentru sinteza amoniacului, care are o productivitate cu circa 10% mai mare decît cele existente, și care nu sporește cu nimic greutatea și complexitatea celor fabricate pînă în prezent.

Hotărîrea colectivului de la Uzina de superfosfați și acid sulfuric-Năvodari: „Prin autoutilare vom asigura și depăși parametrii proiectați ai instalațiilor și utilajelor", se transformă pe zi ce trece în certitudine. Calculele făcute au dus la concluzia că, prin crearea noilor capacități, uzina va fi în măsură nu numai să-și îndeplinească planul pe anul în curs, ci să-și onoreze și angajamentul de a da în 1972 o producție suplimentară de 2 000 t îngrășăminte fosfatice; în 1973, va rezulta un plus de 60 000 t superfosfat față de plan.

O acțiune de interes național care polarizează eforturile creatoare ale muncitorilor, inginerilor și tehnicienilor este autodotarea. Un exemplu demn de urmat în această privință este Combinatul de îngrășăminte chimice-Turnu Măgurele, unde se înregistrează un procent de creștere la autodotări de 400%. Eficiența acțiunii de autodotare se răsfrînge asupra reducerii cheltuielilor valutare pentru importarea unor piese de schimb necesare procesului de producție din combinat. În acest scop, în 1970, în combinat au fost obținute 105 t piese și utilaje, în 1971 s-au realizat 230 t, urmînd ca în acest an să se ajungă la 420 t.

Chimiștii din orașul Victoria acționează, de asemenea, pe calea creșterii eficienței industriei chimice prin reducerea importului de utilaje și piese de schimb. Angajamentele colectivului combinatului au fost majorate la autoutilare cu 2 mil. lei. Pe lîngă aceasta, se vor mai realiza piese de schimb în valoare de 13,2 mil. lei și utilaje tehnologice de 2 mil. lei. Totodată, chimiștii combinatului din acest oraș și-au propus ca pînă la data Conferinței Naționale a P.C.R. să realizeze 40% din sporul de producție pe întregul an.

Punînd în aplicare chemarea „Să dezvoltăm capacitățile de producție prin autodotare" petrochimiștii de la Brazi au realizat utilaje care, introduse în procesul de producție, au adus economii în valoare de încă 1,3 mil. lei. Totodată, preluînd inițiativa constructorilor de mașini de la „1 Mai" — Ploiești, : „Fiecare specialist — un cadru de concepție" specialiștii Grupului industrial de petrochimie-Brazi au realizat studii tehnico-economice cu o eficiență economică de 1,5 mil. lei.

Printre unitățile unde se lucrează în avans față de grafic se numără și Combinatul chimic-Tîrnăveni. Animat de dorința de a produce mai mult și mai economic, colectivul combinatului a găsit noi posibilități de depășire a sarcinilor de plan la două din principalele sortimente la carbid și la produse din gresie.

Cuvîntul de ordine la „AZUR" — Timișoara este: „Să facem totul pentru a îndeplini și depăși angajamentele." Chimiștii de aici sînt hotărîți să realizeze un spor față de angajamentele inițiale cu 25 mil. lei la producția-marfă — din care produsele destinate exportului reprezintă un spor valoric de 600 000 lei valută. Analizele făcute la fiecare loc de muncă de specialiști au relevat posibilitățile existente în cadrul uzinei, ca acest spor de producție să fie realizat cu capacitățile industriale existente, cărora li se vor adăuga mai multe mașini și utilaje, precum și piese de schimb, unele înlocuind pe cele similare din import, executate prin autodotare. Aceeași cale este urmată și de alte colective de muncă din industria chimică pentru a-și îndeplini cu cinste sarcinile pe acest an.

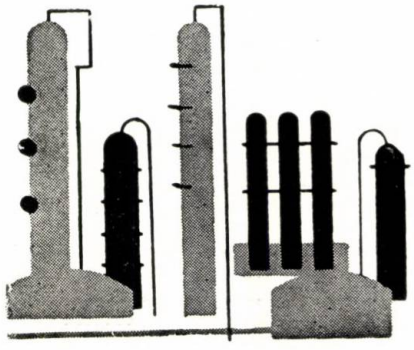
Față de angajamentul inițial de 7 500 000 lei la producția industrială globală și de 7 100 000 la producția-marfă vîndută și încasată, colectivul uzinei „SINTEZA"-Oradea, și-a propus să realizeze în acest an, în plus, 15 000 000 lei și respectiv 14 000 000 lei. Vor fi produse, peste prevederi, lacuri și vopsele, antidăunători, produse de sinteză, 54 t pigmenți anorganici și alte produse. Printre unitățile chimice care acționează cu hotărîre pe calea îndeplinirii cincinalului, se numără și fabrica de antibiotice din Iași, unde suplimentarea angajamentelor se concretizează în obținerea, în plus, în acest an, a unor cantități importante de antibiotice.

Produse mai multe, cu performanțe calitative înalte, sînt hotărîți să dea și chimiștii de la uzina „Victoria"-Florești. Angajamentele lor majorate prevăd să se obțină în 1972, peste plan, 21 mil. lei la producția globală, 31 mil. lei la producția-marfă.

Printre ramurile chimiei în plin avînt se numără industria de coloranți, lacuri și vopsele. Printre obiectivele întrecerii pe 1972, la uzina „COLOROM" Codlea, se înscrie la loc de frunte realizarea unei producții suplimentare în valoare de 6 mil. lei. Acest spor va fi realizat pe seama creșterii productivității muncii, care înregistrează o majorare de la 1 025 la 1 769 lei spor de productivitate pe salariat. Angajamentul colectivului uzinei POLICOLOR — București este de a da în 1972 o producție suplimentară în valoare de 75 mil. lei, din care numai în 4 luni din acest an s-au realizat 31 mil. lei. Iar dacă ținem seamă că din producția uzinei aproximativ 30% se exportă, avem o mai completă imagine a ceea ce reprezintă, pentru economia națională, această inițiativă de a realiza o producție cît mai mare într-un timp cît mai scurt.

Pentru dezvoltarea unităților existente, în scopul punerii la termen în funcțiune a noilor investiții, se dezvoltă tot mai mult colaborarea dintre beneficiari și constructori. Chimiștii așteaptă de la tovarășii lor din uzinele constructoare de utilaje promptitudine în livrarea unor utilaje cu înalte caracteristici tehnice, la timpul propus de contractele în vigoare. Pe această linie se înscriu angajamentele luate de Colectivul U. P. R. U. C-Făgăraș de a crea toate condițiile tehnice și materiale pentru a realiza cincinalul conform chemării partidului. Semnificativă este și scrisoarea deschisă a comuniștilor de pe platforma chimică din Slobozia adresată comuniștilor de la uzinele „Grivița Roșie", „Vulcan" și „23 August" din București și U.Z.U.C. din Ploiești în legătură cu creșterea contribuției acestor uzine la punerea în funcțiune în termen a marii unități industriale din Bărăgan.

Prin fapte concrete, prin contribuții imediate, colectivele unităților industriei chimice răspund marii chemări a partidului: Cincinalul înainte de termen! convinși fiind că o fac în interesul dezvoltării acestei importante ramuri industriale, pentru înflorirea patriei și creșterea bunăstării întregului popor.



APĂ—INDUSTRIE CHIMICĂ—APĂ
(sau probleme de ape în industria chimică)

În condițiile specifice vieții contemporane caracterizată prin ritmuri ascendente de dezvoltare a tuturor ramurilor economiei și a centrelor populate este necesar ca acestea să fie asigurate cu apă de calitate corespunzătoare. În procesul larg al industrializării pe care îl cunoaște țara noastră paralel cu dezvoltarea și modernizarea bazei tehnico-materiale, statul face eforturi substanțiale în acțiunea de asigurare a necesarului de apă pentru populație și industrie, cît și pentru redarea în circuitul național a apelor întrebuințate care să corespundă calitativ și altor folosințe economice și sociale.

Este cunoscut că resursele naturale de apă ale țării noastre sînt relativ reduse în comparație cu alte țări din Europa, iar ca urmare a creșterii an de an a consumurilor de apă, pe cele mai multe cursuri de apă care prezintă importanță economică, debitele disponibile, în regim natural de scurgere devin limitate.

Pentru asigurarea satisfacerii cerințelor sporite de apă s-a trecut la executarea unor lucrări importante de acumulare menite să înmagazineze apele în perioadele în care debitele depășesc nivelul cerințelor în vederea folosirii lor, în situațiile în care debitele de regim natural sînt insuficiente pentru alimentarea cu apă a populației, industriei sau altor folosințe.

În strînsă legătură cu mărirea gradului de utilizare a resurselor de apă se accentuează procesul de poluare a apelor ca urmare a cantităților din ce în ce mai mari de ape uzate pe care industria și centrele populate le descarcă în cursurile de apă. Avînd în vedere că poluarea apelor reduce posibilitățile de folosire a acestora pentru satisfacerea nevoilor de apă ale populației, industriei și agriculturii înrăutățind starea sanitară a mediului ambiant trebuie prevăzute reglementări energice pentru protecția calității apelor.

Pornind de la considerentele arătate în mod succint, în ultima perioadă s-a simțit tot mai pregnant necesitatea unei legi care să reglementeze modul de satisfacere a cerințelor mereu crescînde de apă și a protejării apelor împotriva poluării. Prin grija conducerii de partid și de stat în cadrul unei sesiuni a Marii Adunări Naționale, a fost aprobată legea privind gospodărirea apelor în țara noastră. De fapt legiferarea acestor probleme se înscrie în acțiunile prevăzute de Directivele Congresului al X-lea al Partidului Comunist Român ca și în programul național pentru gospodărirea rațională a resurselor de apă, extinderea lucrărilor de irigații, îndiguiri, desecări și de combaterea eroziunii solului în anii 1971—1975 și în perspectivă și pentru dezvoltarea activității de gospodărire a apelor la nivelul cerințelor actuale ale economiei și vieții sociale, aprobat în martie 1970 de Comitetul executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român.

În linii mari legea adoptată se referă la:

— folosirea rațională a apelor în care scop s-a prevăzut obligația organizațiilor socialiste care folosesc apa, de a adopta procedee tehnologice care să conducă la consumuri de apă cît mai mici, să permită recircularea apei și să asigure reducerea în cît mai mare măsură a volumului și nocivităților apelor uzate evacuate.

— reguli de protecția calității apelor. În acest scop evacuarea apelor uzate, care ar putea provoca poluarea apelor de suprafață sau subterane, nu se admite decît după o epurare corespunzătoare în care scop toate ministerele, organele centrale și locale care au în subordine unități ce pot produce poluarea apelor sînt obligate să asigure construirea de stații și instalații de epurare și exploatare eficientă a acestora.

— proiectarea, executarea, întreținerea și exploatarea lucrărilor ce se construiesc pe ape sau au legătură cu apele, stabilindu-se că orice asemenea lucrare nu este permis să fie executată fără avizul organelor de specialitate.

— organele de gospodărirea apelor și sarcinile care le revin.

În contextul general al avîntului economic pe care îl înregistrează astăzi întreaga noastră economie, industria chimică se înscrie printre ramurile cu cea mai pronunțată dinamică. Proporțional cu această dezvoltare crește și necesarul de apă al industriei chimice, care este unul din principalii consumatori. În ceea ce privește calitatea apei consumate, chimia se situează printre cei mai pretențioși consumatori de apă, deoarece în afara consumului industrial ea utilizează mari cantități de apă în scopuri tehnologice și energetice.

Ținînd seama de acest specific al ramurii chimice rezultă clar că azi, cît și în viitor, apa va constitui unul din factorii primordiali care vor influența localizarea industriei chimice. Convinși de importanța acestei realități cît și conștienți de faptul că amplasarea unei unități chimice, pe un curs de apă înseamnă în același timp și restituția în același emisar (în majoritatea cazurilor) a unei cantități de apă uzată care poate influența mai mult sau mai puțin echilibrul biologic, specialiștii din industria chimică sau preocupat per-

manent de îmbinarea problemelor de tehnologie cu problemele de epurări și alimentări cu apă. Dintre problemele abordate în ultimul timp ne-am permite să enumerăm și să comentăm cîteva.

În vederea folosirii raționale a apelor utilizate în scopuri industriale și tehnologice pentru procesele tehnologice aplicate sau susceptibile de aplicare în industrie, una din condițiile principale impuse a fost consumul redus de apă și cantitățile de noxe care sînt evacuate cu apele uzate.

Aceste condiții au fost impuse ca urmare a constatărilor făcute în exploatare că deși un proces tehnologic a apărut ca mai avantajos din punct de vedere tehnic, totuși din cauza consumului ridicat de apă industrială sau din cauza unor cantități mari de noxe evacuate cu apele uzate, care solicită instalații complexe de epurare, eficiența economică a produsului obținut este mai redusă.

O altă acțiune inițiată încă din anul 1970 a fost cea de reducere a consumului de apă industrială prin mărirea factorului de recirculare. Această măsură vizează o dublă eficiență, și anume: reducerea consumului de apă prin utilizarea în circuit închis a apei industriale din secțiile de fabricație și eliminarea cheltuielilor privind alimentarea și tratarea apei (instalații, reactivi, energie etc.) ca urmare a reducerii debitelor prelevate din rîuri.

Tot în cadrul acestei acțiuni s-au inițiat extinderea procedeului de utilizare în cascadă a apelor de răcire în cadrul secțiilor și intersecții.

Realizarea corespunzătoare din punct de vedere tehnic a acestei acțiuni pentru unele procese tehnologice a necesitat modificări de instalații, înlocuiri de utilaje neadecvate aplicării procedeului, utilizării de noi tipuri de inhibitori de coroziune etc., lucrări care au solicitat studii aprofundate atît cu caracter hidroenergetic, cît și cu caracter strict tehnologic.

Paralel cu acțiunile întreprinse pentru raționalizarea consumurilor de apă au fost întreprinse și acțiuni privind epurarea apelor uzate evacuate de pe platformele industriale ale ministerului în scopul menținerii calității emisarului.

Este cunoscut faptul că dezvoltările industriale conduc pe de o parte la consumuri sporite de apă, iar pe de altă parte la creșterea gradului de poluare a apelor de suprafață.

Coroborarea acestor două acțiuni negative dacă nu este contracarată imediat ea poate pricinui mari neajunsuri economiei naționale. Așa cum am arătat anterior odată cu dezvoltarea industrială a sectorului chimic, conștienți de toate consecințele care pot apare s-au luat măsuri de raționalizarea consumurilor de apă și măsuri de epurare a apelor reziduale evacuate pentru fiecare platformă industrială.

Dacă pentru raționalizarea consumului de apă atît literatura de specialitate, cît și practica ne pun la dispoziție o serie de soluții clare și verificate industrial, pentru problemele de epurare a apelor literatura de specialitate, deși este foarte bogată totuși prezintă încă multe lacune. Astfel, pentru epurarea unor produse nocive, ca, de exemplu, nitroderivați, ionul amoniu, ionul nitric și altele, nu sînt menționate decît încercări experimentale de laborator sau pilot care nu se pot prelua pentru construirea unor stații de epurare. În plus literatura prezintă în general studii și soluții pentru epurarea unor nocivități sau a unor grupuri de nocivități foarte apropiate din punct de vedere al structurii chimice. Azi însă, din cauza eficienței economice în special în industria petrochimică și a îngrășămintelor se preconizează realizarea de mari platforme industriale integrate, care, în final, deversează debite mari de ape cu un conținut complex de noxe pentru care nu se dau de cele mai multe ori decît soluții parțiale (pentru instalații de preepurare) și rare ori soluții definitive. De fapt aceste soluții definitive chiar în cazul în care ar exista, nu pot fi aplicate așa cum se găsesc pentru că în general aceste platforme mari integrate cuprind un număr impresionant de instalații orientate tehnologic spre asigurare cu materii prime sau semifabricate a unor subramuri cu un profil bine definit; de obicei aceste mari unități diferă mult între ele. De pe aceste platforme industriale apele reziduale evacuate cuprind, de obicei, produse petroliere ușoare și (sau) grele, acizi minerali reziduali, urme sau cantități mici de metale grele și o mare varietate de produse organice în funcție de specificul predominant al complexului industrial dintre care unele de mare toxicitate (produși cloruraţi, produși cianici, derivați fenolici etc.).

O complexitate nocivă de aceeași anvergură apare și de la unitățile de fabricarea coloranților și de la fabricile de hîrtie.

Dificultatea epurării acestor ape constă în faptul că în timp ce unele produse organice sînt ușor (sau mediu) biodegradabile în schimb altele sînt total nebiodegradabile, avînd acțiune de inhibare asupra procesului de biodegradare. Mai trebuie amintit și faptul că în urma amestecurilor de ape uzate în unele cazuri pot apare noi noxe ca urmare a interacțiunii dintre produșii existenți și favorizate de modificarea condițiilor (temperatură și *p*H apei).

Deci, dacă vom ține seamă numai de cele amintite pe scurt pînă aici vom avea o imagine destul de clară a dificultăților care apar în calea realizării unor instalații eficiente de epurarea apelor uzate.

Cu toate acestea azi putem afirma că nici o unitate productivă din ministerul nostru nu a fost lipsită de instalații de epurare a apelor reziduale. Din contră pentru marile platforme industriale dispunem azi de epurări finale de mare eficacitate cu treaptă mecanochimică și biologică și de instalații de preepurare locale, iar pentru restul unităților problema apelor a fost rezolvată prin preepurări locale și stații finale de epurare (treaptă biologică).

Revenind puțin asupra problemelor de ordin tehnic care au concurat la obținerea acestor realizări trebuie să amintim că pentru epurarea la un grad avansat a apelor reziduale pentru fiecare platformă în parte au fost întreprinse studii complexe de cercetare la fază de laborator și pilot, iar în unele cazuri pe instalații semiindustriale în scopul obținerii de date necesare proiectării și realizării instalațiilor industriale. Pentru aceasta a fost necesar formarea de cadre specializate în întreprinderi pentru urmărirea experimentărilor și în continuare pentru exploatarea instalațiilor industriale, iar în sectorul de cercetare și proiectare adîncirea specializării pe diverse domenii.

Ca rezultat al acestei acțiuni, în prezent, în cadrul unor institute de cercetări și mari unități industriale avem laboratoare de cercetări pentru probleme de

ape care sînt capabile să rezolve pe baza propriilor lucrări problemele ridicate de dezvoltarea continuă a industriei chimice. Spre exemplu am menționa rezultatele interesante obținute de specialiștii din cadrul institutului ICECHIM, ICPTPT Combinatul chimic Făgăraș, Combinatul chimic Craiova, Grupul industrial de petrochimie Borzești ș.a. pe baza cărora s-au putut proiecta și realiza instalații industriale de epurare finală. Trebuie de amintit că unele soluții adoptate rezolvă în mod original și economic problema epurării unor noxe, pentru care pe plan mondial încă nu s-au găsit metode economice.

Dacă industria în general este principalul factor poluant al apelor de suprafață nu trebuie trecute cu vederea și aportul apreciabil pe care îl au centrele populate, fie ele mari sau mici. Din contră aportul unor noxe cu influență negativă asupra procesului de biodegradare naturală a produselor nocive din apele de suprafață provine în cea mai mare parte din apele menajere a centrelor populate. Ne referim în special la detergenții nebiodegradabili. De asemenea, utilizarea în agricultură a unor cantități nerațională de insecticide cu efecte toxice puternice și a unor cantități prea mari de îngrășăminte de un anumit tip pot conduce la apariția și cumularea în cursul de apă a unor produse care pot fi vătămătoare, fie prin influența lor asupra procesului de autoepurare al rîurilor (îngrășăminte azotoase), fie prin acțiunea lor directă asupra animalelor și a oamenilor care folosesc această apă în scopuri casnice sau pentru irigări.

În scopul prevenirii acestor poluări pentru o serie de produse cum ar fi detergenții nebiodegradabili, insecticidele de tipul DDT, HCH au fost luate măsuri de reducerea treptată a fabricării lor și înlocuirea cu alte produse similare. Astfel actualii detergenți nebiodegradabili vor fi înlocuiți cu detergenți biodegradabili. De asemenea, producția de insecticide de tipul DDT și HCH va fi înlocuită treptat cu insecticide din clasa organofosforice.

În ceea ce privește dozarea îngrășămintelor pe suprafețele agricole este necesar ca acest lucru să se facă în mod riguros științific deoarece administrarea unor cantități superioare necesarului solului din cauza asimilării limitate, excedentul poate fi regăsit în apele de suprafață. În acest caz, deși acești produși nu prezintă pericol de intoxicare, ele pot conduce la eutrofizarea rîurilor, pe diverse porțiuni, ca urmare a modificării compoziției minerale a apei.

Revenind la cadrul general al problemei de gospodărirea apelor țării, mai remarcăm măsurile privind regularizarea cursurilor de apă. Ținînd seama și de faptul că anumite situații pot produce efecte dăunătoare, ajungînd pînă la adevărate calamități, a apărut necesitatea unor reglementări cu privire la scurgerile normale a apelor și la organizarea unei acțiuni sistematice de prevenire, combatere și apărare împotriva inundațiilor și ghețurilor. Regularizările ce se vor efectua pe toate cursurile de apă mari și mijlocii care brăzdează țara noastră vor preveni pericolele menționate anterior asigurînd în același timp necesarul de apă mereu crescînd al industriei și centrelor populate fără fluctuații de debite sau de compoziție a apei. În același timp bazinele regularizate vor putea fi utilizate pentru irigarea în mod ritmic a suprafețelor agricole asigurînd astfel una din condițiile esențiale dezvoltării unei agriculturi pe baze riguros științifice. Un ultim efect pozitiv de regularizare a cursurilor de apă este diminuarea efectelor de poluare ca urmare a măririi capacității de autoepurare a rîurilor.

Prin adoptarea legii cu privire la gospodărirea apelor țării s-a creat un cadru juridic necesar pentru protecția acestei mari avuții naționale. De fapt această acțiune la fel ca și multiple alte acțiuni similare se înscriu în linia politicii consecvente a partidului și statului nostru de valorificare superioară a tuturor bogățiilor și resurselor naționale ale țării. Această lege fixează pentru prima dată în țara noastră măsuri precise și unitare în domeniul gospodăririi apelor cu implicații majore pentru economie și societate.

Am dori, în încheiere, să menționăm un pasaj din cuvîntarea secretarului general Nicolae Ceaușescu, ținută la Plenara Comitetului Central al Partidului Comunist Român din 17—19 martie 1970, din care reiese mai pregnant importanța protejării și valorificării acestei prețioase avuții naționale.

Redăm în continuare citatul „Se știe că asigurarea apei, îndeosebi a celei potabile devine o problemă de prim ordin pentru existența societății moderne. În acest sens avem o înaltă răspundere față de viitorul națiunii noastre; tocmai această datorie ne impune să luăm măsurile necesare bunei conservări și gospodăririi a apelor".

● ● ● ●

EXPOZIȚIA INTERNAȚIONALĂ DE GOSPODĂRIRE A APELOR

28.8 — 3.9.1972 Jönköping — Suedia, 1972

A II-a Expoziție internațională de gospodărire a apelor, una dintre manifestările importante din cadrul acțiunii de protecție a mediului natural prevăzute pentru deceniul '70, va fi organizată de ELMIA AB în cooperare cu Comisia Națională de Protecția Mediului din Suedia și alte organizații naționale suedeze. Conferințele și excursiile organizate cu ocazia acestei manifestări își propun ca scop formularea unor puncte de vedere comune și a unor teme de cooperare internațională, clarificarea problemelor legate de conservarea, protecția și purificarea apelor sub aspectul tehnologiei și al echipamentului necesar, ca și al măsurilor ce urmează a fi respectate de unitățile industriale și municipale.

Conferințele, încadrate în 8 grupe tematice, vor trata probleme legate de aspectele generale ale conservării apelor în anii '70, asigurarea necesarului regional de apă și măsurile de protecție a marilor surse de apă, problema poluării Mării Baltice și a Mării Nordului, tratarea apelor din canalizările municipale și a nămolurilor provenite din aceste instalații, aparatura de supraveghere a instalațiilor de tratare, a efluenților industriali și a bazinelor receptoare, gospodărirea apelor în industria celulozei și de prelucrare (chimică, petrolieră etc.), problema poluării apelor datorită deversării apelor de suprafață.

Standurile expoziției sînt rezervate următoarelor grupe principale de exponate: instalații pentru tratarea apelor din canalizările municipale, industriale și din agricultură; instalații pentru epurarea apelor; tehnica de prelucrare și de control; echipamente de luare a probelor, măsură și analiză; reactivi pentru tratarea chimică a apelor; pompe, conducte, dispozitive auxiliare; tehnica de restituție; controlul poluării cu produse petroliere; tehnica depozitării și a tratării nămolurilor și deșeurilor; echipamente pentru colectarea și depozitarea gunoaielor menajere.

Programul de excursii prevede vizite la două instalații de tratare biologică și chimică a apelor din canalizările comunale (de la Ronneby și Hultsfred) și o instalație de purificare a reziduurilor petroliere (de la Skandinaviska Oljecentralen).

CRONICĂ

Prima manifestare a Centrului Comun O.N.U.D.I.—România pentru cooperare internațională în domeniul industriilor chimică și petrochimică

Reuniunea grupului de experți în transferul de tehnologii de producere și utilizare a catalizatorilor

București, 26—30 iunie, 1972

În București s-au desfășurat în zilele de 26—30 iunie, lucrările Reuniunii grupului de experți în transferul de tehnologii de producere și utilizare a catalizatorilor. Au participat numeroși specialiști, delegați din țări în curs de dezvoltare și din țări cu economii avansate: India, Iran, Israel, Iugoslavia, Mexic, România, Turcia, Marea Britanie, Italia, Olanda, Statele Unite. Au fost prezenți observatori de peste hotare ai unor organizații, institute de cercetări, întreprinderi industriale etc., interesate în problemele aflate pe agenda reuniunii. Au fost prezenți: Alexander Rottival, reprezentantul permanent în România, al Programului Națiunilor Unite pentru Dezvoltare, Sayed Abbas Chedid, directorul Centrului de informare al O.N.U. în România, precum și funcționari superiori din Ministerul Afacerilor Externe, Ministerul Comerțului Exterior și Ministerul Industriei Chimice.

Lucrările au fost deschise de Maliyil Verghese, șeful secției de specialitate din O.N.U.D.I., directorul reuniunii. În prima ședință a avut loc alegerea președintelui prof. dr. ing. Gheorghe Suciu, de la Institutul de petrol, gaze și geologie — București și a vicepreședintelui — prof. dr. ing. Ioan V. Nicolescu de la Universitatea București.

Participanții au fost salutați de ing. Mihail Florescu, ministrul industriei chimice care, în cuvîntul său, a arătat că țara noastră este bucuroasă să găzduiască această întîlnire a specialiștilor în domeniul catalizatorilor — prima manifestare organizată de Centrul comun O.N.U.D.I. — România, expresie elocventă a dorinței guvernului român de a intensifica cooperarea în cadrul organizațiilor internaționale de specialitate ale O.N.U., de a împărtăși din experiența sa țărilor în curs de dezvoltare, de a le acorda asistență tehnică într-un domeniu în care ea a înregistrat importante rezultate.

S-a dat apoi citire mesajului de salut al directorului executiv al O.N.U.D.I., dr. J.H. Abdel Rahman. Participanții au fost, de asemenea, salutați din partea Programului Națiunilor Unite pentru Dezvoltare — P.N.U.D. de Alexander Rottival.

Timp de cinci zile, specialiștii au dezbătut probleme privind dezvoltarea producției și a utilizării catalizatorilor pe baza experienței acumulate în diferite țări. Oaspeții de peste hotare au vizitat unele centre petrochimice pentru a cunoaște realizările industriei chimice românești în acest domeniu.

În cadrul lucrărilor au fost prezentate comunicări, dintre care menționăm: Instalații economice de dimensiune redusă pentru anhidrida ftalică și pentru fabricarea catalizatorilor, de Otto F. Joklik, consultant Construcția instalațiilor industriale Didier — Kellog și Rheinstahl AG, Brackwede, R. F. a Germaniei; Elaborarea, producția și utilizarea catalizatorilor pentru îngrășăminte în India, de P. S. Sen, Corporația de îngrășăminte din India. Ltd.; Hidrodesulfurarea combustibilului lichid prin folosirea catalizatorilor Co—Mo, de Manoochehr Shahab — Centrul de Cercetare al Petrolului — Iran; Tendințe noi în cataliză, de Joost Manassen, Institutul de Știință Weizmann Israel; Acidul fosforic ca mediu catalitic pentru reacțiile organice, de L.M. Shorr, Institutul de Cercetare și dezvoltare I.M.I.—Israel; Producția clorurii de vinil prin dehidrogenarea catalitică a 1,2-dicloroetanului, de F. Colunga, D. J. M., Ferreira, F., Institutul Mexican de Petrol — Mexico City; Metode de apreciere a activității catalitice în prelucrarea țițeiului brut, de M.A. Barbul, T.M. Filotti, I. Blidișel, I.C.P.T.P.T. — Ploiești; Aspecte tehnico-economice referitoare la recuperarea căldurii în procesele catalitice eterogene, de V. Ciort, D. Ciocotoiu, I. Zîrnă, St. Despa și D. Grigoriu—I.C.P.T.P.T.—Ploiești; Modelarea fizică și matematică a unui proces pentru dehidrogenarea hidrocarburilor aromatice alchilate în sistem adiabatic, de V. Mocearov, S. Popa G. Csomontanyi, G. Panaitescu și A. Panovici—Institutul Petrochim — Ploiești; Catalizatori folosiți în industria de îngrășăminte din Turcia de Refik, S. Oenuer—Industria de Azot din Turcia; Activitatea și viața catalizatorilor pentru producția amoniacului de S.P.S. Andrew, Secția Agricolă, Imperial Chemical Industrie Ltd. Billingham, Teesside, Anglia; Testarea catalizatorului, de R.W. Bedford, MA, Sectorul Agricol al Diviziei de Apicultură din Imperial Chemical Industries Ltd, Billingham, Teesside — Anglia; Probleme actuale în cooperarea tehnico-științifică privind cataliza între un institut de cercetare și industria din Iugoslavia, de Paula S. Putanov, Institutul de Chimie, Tehnologie și Metalurgie—Belgrad; Stadiul actual și posibilități viitoare ale producției de catalizatori în India de A.H. Lalljee, Catalizatori și chimicale, India (Asia de Vest); Cîteva aspecte referitoare la elaborarea și fabricarea catalizatorilor industriali, de Ion Ghejan, I.C.P.T.P.T. — Ploiești; Prepararea hidrocarburilor aromatice din reformarea catalitică a fracțiunilor de petrol, de Abbas Fallah Amir, Badakhshan Manoochehr Shahab Amir H. Azimipour Farrokh Kamali — Centrul de Cercetare — Iran; Noi tehnici în evaluarea economică a catalizatorilor, elaborat de Secretariatul O.N.U.D.I.; Cercetare și producție în domeniul catalizei de Prof. I. V. Nicolescu, Universitatea din București.

Cuvîntul de închidere a fost rostit de ing. Mihail Florescu, ministrul industriei chimice care și-a exprimat convingerea că această primă întîlnire organizată de către Centrul Comun O.N.U.D.I. — România în domeniul catalizei va constitui un prilej pentru dezvoltarea în viitor.

I. Grigoriu

Introducerea sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor şi dotarea industriei chimice din R. S. România cu tehnica de calcul în perioada 1971 — 1980

În hotărîrea Comitetului Central al Partidului Comunist Român cu privire la perfecţionarea sistemului informaţional economico-social, introducerea sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor şi dotarea economiei naţionale cu tehnică de calcul în perioada 1971—1980 se deosebesc două etape în introducerea sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor.

A. Etapa 1971—1975 reprezintă etapa de pregătirea introducerii lărgite a sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor în care trebuie realizate următoarele:

1) raţionalizarea şi adoptarea evidenţei pentru prelucrarea automată a datelor;

2) formarea cadrelor de informaticieni;

3) constituirea unui număr de centre de calcul la marile întreprinderi şi centrale industriale. Se remarcă faptul că hotărîrea scoate în evidenţă prioritatea ce se va acorda sectorului chimic în această perioadă pregătitoare a introducerii sistemelor de conducere cu mijloace automate a datelor, respectînd următoarele principii:

1. Sistemele de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor se vor introduce cu prioritate în întreprinderi şi centrale industriale.

2. În cadrul conducerii producţiei instalaţiilor chimice se vor rezolva cu prioritate următoarele probleme:

a) pregătirea fabricaţiei;

b) programarea, lansarea şi urmărirea operativă a producţiei;

c) gospodărirea stocurilor de materii prime, materiale auxiliare şi combustibil;

d) aprovizionarea şi desfacerea;

e) optimizarea investiţiilor ca timp, cost şi resurse;

f) raţionalizarea transporturilor interne şi externe;

g) folosirea optimă a capacităţii de producţie;

h) utilizarea forţei de muncă;

i) analiza rezultatelor economico-financiare;

3. pe baza principiului îmbinării conducerii unitare cu autonomia funcţională a uzinelor chimice se analizează fluxurile informaţionale, plecînd de la competenţele şi răspunderile organelor de decizie la diverse nivele organizatorice. Cu ocazia elaborării unor fluxuri informaţionale îmbunătăţite se vor elimina paralelismele în culegerea informaţiilor şi se vor raţionaliza evidenţele tehnico-economice.

4. indicatorii tehnico-economici urmăriţi vor trebui să caracterizeze obiectiv şi multilateral procesele din unităţile chimice;

5. se vor concentra capacităţile de calcul electronic în centre puternice de calcul la care unităţile se conectează prin mijloace adecuate de culegere, pregătirea, prelucrarea şi transmiterea datelor;

6. concepţia unitară de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor impune să se ia în considerare la proiectarea sistemelor din sectorul chimic, faptul că ele trebuie să se integreze cu următoarele categorii de sisteme:

A. **Sistemele funcţionale la nivelul economiei**

a) sistemul planificării economiei naţionale;
b) sistemul aprovizionării tehnico-materiale;
c) sistemul statistic contabil;
d) sistemul financiar bancar;
e) sistemul documentării ştiinţifice, tehnice şi economice.

B. **Sisteme funcţionale de conducere operativă a unor activităţi**

a) sistemul energiei electrice;
b) sistemul transporturilor;
c) sistemul comerţului exterior şi cooperării economice internaţionale;
d) sistemul comerţului interior şi prestărilor de servici pentru populaţie.

C. **Sisteme de conducere operativă a activităţii pe ramuri economice**

a) ramura metalurgie feroasă şi neferoasă;
b) ramura constructoare de maşini;
c) ramura minelor, petrolului şi geologiei;
d) ramura industriei chimice;
e) ramura industriei uşoare;
f) ramura agriculturii şi industriei alimentare;
g) ramura materialelor de construcţie;

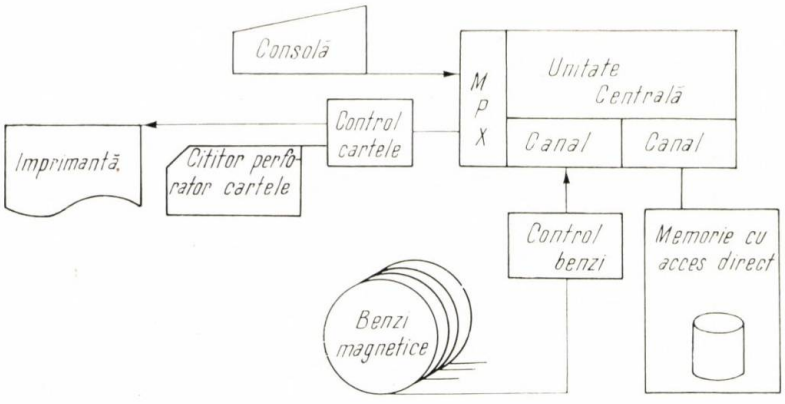


Fig. 1

D. Sisteme pentru conducerea teritorială

a) conducerea operativă a economiei județului;
b) conducerea operativă a economiei municipiului.

E. Sisteme funcționale speciale

a) activitatea organizațiilor de partid;
b) activitatea organizațiilor obștești;
c) activitatea sectoarelor speciale.

F. Sisteme de conducere operativă a unor unități economice din sectorul chimic

Introducerea sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor în M. I. Ch. — implică asigurarea următoarelor condiții pregătitoare:

a) concentrarea specialiștilor care lucrează în munca de evidență și exploatare a mijloacelor de calcul existente;

b) raționalizarea fluxurilor informaționale specifice sectorului chimic, (unificarea și tipizarea documentelor, elaborarea nomenclatoarelor și clasificatoarelor, îmbunătățirea conținutului indicatorilor etc.);

c) elaborarea modelelor pentru procesele tehnologice și tehnice economice, precum și a programelor de folosire a acestora pe echipamentele electronice de calcul;

d) pregătirea cadrelor de specialitate în domeniul informaticii;

e) asigurarea următoarelor categorii de documentație:

1) proiectele sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor;
2) programare generală;
3) programare de aplicații.

f) asigurarea compatibilității echipamentului și programelor de calcul.

g) adaptarea rețelei de telecomunicații la necesitățile interconectării viitoare a calculatoarelor.

O sarcină deosebit de importantă trasată inginerilor și tehnicienilor din industria chimică prin această hotărîre este aceea de dezvoltarea activității de introducerea calculatoarelor electronice pentru conducerea proceselor tehnologice.

În perioada 1971—1975 se vor elabora proiectele pentru introducerea sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor la circa 400 întreprinderi și centrale industriale din R. S. România între care figurează majoritatea unităților chimice existente.

La baza acestei activități vor sta proiectele tip a sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor pentru a se realiza următoarele obiective:

a) asigurarea compatibilității între sisteme;

b) utilizarea pachetelor de programe standard pentru conducerea operativă a producției;

c) organizarea BIBLIOTECII NAȚIONALE DE PROGRAME.

Ministerul Industriei Chimice a asigurat prin planurile anuale fondurile necesare proiectării și punerii în funcțiune a sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor — aprobate pentru prezentul cincinal.

O intensă activitate de cercetare în domeniul utilizării tehnicii de calcul se desfășoară în institutele de proiectare, institutele de cercetare și unitățile chimice pentru rezolvarea următoarelor probleme:

a) elaborarea modelelor matematice pentru optimizarea producției, stocurilor de materii prime și materiale, investițiilor, transporturilor etc.

b) întocmirea prognozelor economice de lungă durată;

c) analiza, proiectarea și realizarea sistemelor integrate în care intervin automatizări ale proceselor tehnologice cu ajutorul calculatoarelor.

d) elaborarea programelor de bază și de aplicații;

e) însușirea limbajelor de programare;

f) realizarea și utilizarea bibliotecii departamentale și naționale de programe;

g) experimentarea de noi echipamente de clacul;

h) extinderea sistemelor de teleprelucrare;

i) implementarea BĂNCILOR DE DATE.

În sectorul chimic se intenționează a se utiliza sisteme de calcul cu structura indicată în figura 1.

Configurația sistemului de conducere cu ajutorul mijloacelor de prelucrare automată a datelor. Unitatea centrală se compune din următoarele elemente:

1) memoria operativă;
2) unitatea logico-aritmetică;
3) registre generale;
4) registre pentru virgulă mobilă;
5) memorie numai pentru citire;
6) canal multiplexor;
7) sistemul de control;
8) canal selector optional.

Se fac studii pentru rezolvarea în mod unitar și mai rapid a celor două categorii de aplicații.

a) gestiune industrială;
b) conducere proces.

Aceste calculatoare electronice urmează să efectueze următoarele categorii de calcule:

1) probleme matematice;
2) analiză operațională;
3) calcule estimative;
4) proiectarea utilajului chimic;

5) simularea instalațiilor chimice;
6) analiza costurilor;

Aplicațiile preconizate a fi asimilate pe calculatoarele satelit cu care vor fi dotate institutele de proiectare sînt următoarele:

a) rezolvarea formulelor de inginerie chimică;
b) balanțele de materiale și energie;
c) calculul necesarului de materiale și energie;
d) optimizarea operațiilor unitare;

Ca echipamente periferice se prevede dotarea centrului de calcul cu următoarele anexe:

1) memorie pe disc;
2) copier display;
3) cititor de caractere optice;
4) cititor și perforator pe bandă;
5) plotter;
6) imprimantă;
7) cititor perforator cartele;
8) benzi magnetice;

Aceste calculatoare electronice de gestiune și calcule inginerești trebuie să fie compatibile cu calculatoarele de proces care în industria chimică, pe baza experienței de la G. I. Pitești se preconizează a avea următoarele caracteristici:

a) calculatorul trebuie să permită efectuarea următoarelor operații:

1. DATA GATHERING — culegere date
2. DATA COLLECTION AND ANALYSIS — colectări și analiză date
3. DATA EVALUTION AND OPERATOR GUIDANCE — ghidare operator
4. PROCESS STUDY — studiul proceselor tehnologice
5. PROCESS OPTIMIZATION — optimizare proces
6. SUPERVISORY CONTROL — control supervizor.

b) structura sistemului de conducere automată a proceselor tehnologice este următoarea:

1) unitatea centrală
2) echipament de intrare și ieșire pentru cele două categorii de parametri:
   a) analogici;
   b) digitali.
3) convertoare analog digitale și digital analogice;
4) multiplexoare;
5) amplificatoare;
6) echipamentul de condiționare (formarea) a semnalului;
7) consolă sistem și consolă operator tehnolog;
8) imprimantă;
9) citator/perforator de cartele;
10) citator/perforator de bandă de hîrtie;
11) ploter;
12) memorie pe disc;
13) banda magnetică.

Pînă în anul 1975 se vor pune în funcțiune în R.S.R. peste 80 de centre de calcul din care o mare parte vor fi chemate să deservească parțial sau total unități ale industriei chimice. Se precizează prin hotărîre faptul că circa 60% din capacitatea de calcul instalată urmează să deservească întreprinderile și centralele industriale. În perioada 1971—1975 programul de introducere a sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor, a necesitat alocarea unui volum de investiții de peste 5 miliarde de lei pentru economia națională.

Acest volum de investiții pentru dotarea economiei cu tehnică de calcul a impus elaborarea unui program de perspectivă pentru creșterea rapidă a producției interne de echipamente de calcul care are următoarele linii directoare:

a) intensificarea ritmului de integrare a producției proprii de unități centrale și de unități de memorie externă.
b) dezvoltarea fabricării echipamentelor periferice și auxiliare;
c) asimilarea de calculatoare electronice pentru conducerea proceselor tehnologice;
d) asigurarea echipamentelor pentru dezvoltarea rețelei naționale de telecomunicații conform necesităților tehnicii de calcul;
e) dezvoltarea acțiunii de cooperare externă în domeniul tehnicii de calcul, îndeosebi cu țările socialiste. O problemă de bază a introducerii sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor este problema pregătirii cadrelor și în perioada 1971 — 1975 s-a prevăzut, pe economia națională, pregătire a 20 000 de cadre de specialitate la calculatoare electronice și 8 000 de programatori și operatori pentru echipamente de medie mecanizare. Această pregătire a personalului care se va recruta în parte și din actualii salariați M.I.Ch. se preconizează a se face prin următoarele forme de învățămînt:

a) cursuri de scurtă durată;
b) cursuri post universitare;
c) în facultățile de specialitate.

Cunoștințele de prelucrare automată a datelor vor fi introduse în programe de învățămînt a liceelor și facultăților, iar literatura de specialitate va răspîndi cunoștințele și experiența în acest domeniu.

B. În etapa 1976—1980 se intensifică ritmul de dotare prioritară cu calculatoare electronice, a întreprinderilor și centralelor industriale, se vor crea centre teritoriale de calcul în toate județele țării — și se trece la integrarea lor. Se estimează, la nivelul anului 1980 ca circa 1 000 de unități economice, să utilizeze tehnica de calcul în conducerea producției, iar pentru sectorul chimic, hotărîrea precizează că sistemul de conducere cu calculatoare electronice va trebui să cuprindă ambele aspecte:

a. CONDUCEREA ACTIVITĂȚII ECONOMICE
b. CONDUCEREA PROCESELOR TEHNOLOGICE

În perioada 1976—1980 vor intra în funcțiune SISTEMELE FUNCȚIONALE LA NIVELUL ECONOMIEI (sistemul planificării economiei naționale, sistemul aprovizionării tehnico-materiale, sistemul statistic contabil, sistemul financiar bancar, sistemul documentării științifice, tehnice și economice) precum și SISTEMELE DE CONDUCERE OPERATIVĂ A UNOR ACTIVITĂȚI (sistemul energiei electrice, sistemul transporturilor, sistemul comerțului exterior și cooperării economice internaționale, sistemul comerțului interior și prestărilor de servicii pentru populație). Acest fapt impune completarea rețelei de transmitere a datelor cu linii de telecomunicații speciale în vederea interconectării sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a

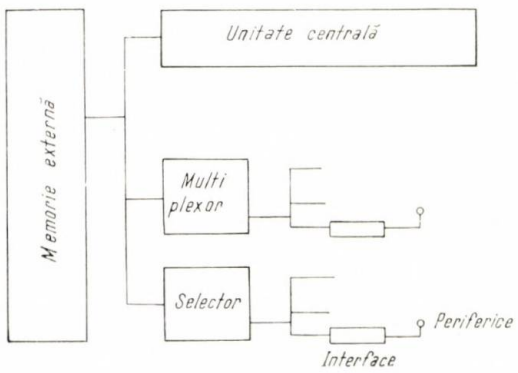


Fig. 2

datelor. Interconectarea sistemelor permite dezvoltarea BĂNCILOR DE DATE şi folosirea lor în comun. Această activitate intensă a impus luarea unor măsuri organizatorice din care citäm:

a) înfiinţarea INSTITUTULUI CENTRAL PENTRU SISTEME DE CONDUCERE CU MIJLOACE DE AUTOMATIZARE care răspunde de cercetarea şi proiectarea şi introducerea unor sisteme compatibile între ele şi realizate coordonat;

b) ministerele vor trebui să realizeze următoarele:

— RAŢIONALIZAREA EVIDENŢELOR

— ÎMBUNĂTĂŢIREA FLUXURILOR INFORMAŢIONALE

— ASIGURAREA BUNEI FUNCŢIONĂRI A SISTEMELOR informaţionale şi departamentale.

c) organizarea compartimentelor pentru perfecţionarea sistemului informaţional, simplificarea şi raţionalizarea evidenţelor, îmbunătăţirea utilizării echipamentelor de calcul existente, introducerea sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor.

d) pregătirea cadrelor necesare introducerii sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor;

e) organizarea centrelor de calcul pe principiul gestiunii economice care precizează că se vor acoperi cheltuielile pe seama veniturilor obţinute din prestaţii.

Ministerul Industriei Chimice a analizat sarcinile care îi revin şi s-a orientat către un sistem integrat care să îndeplinească următoarele condiţii:

1) să posede o memorie mare cu diferite trepte erarhizate de viteza de acces la memorie;

2) să aibe o gamă largă de funcţiuni operative;

3) funcţiile de tratare unitară a datelor la intrare şi ieşire să permită legătura uşoară cu echipamentul periferic;

4) să aibă un sistem de operare adecvat care să permită protejarea datelor memorate, schimbarea programelor, operaţii non-stop şi întreruperile pe baza de prioritate a programului, alocarea dinamică a resurselor sistemului, teleprelucrarea datelor etc.

5) executarea simultană a mai multor programe;

În figura 2 se arată structura sistemului adoptat care se bazează pe următoarele elemente:

1) unitatea centrată;

2) memorie externă;

3) canal multiplexor;

4) canal selectiv.

Schema funcţională a sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor.

Canalul multiplexor serveşte la comunicarea directă cu unităţi periferice cu viteza mică şi medie pe cînd canalul selector asigură comunicarea cu unităţile periferice de mare viteză. Ambele canale multiplexor sau selector au mai multe subcanale care se leagă la unitatea centrală prin intermediul unui INTERFACE cu rol de control şi adaptarea semnalelor.

Unitatea centrală are registre pentru ADRESARE, INDEXARE şi ACUMULARE de date care se prelucrează prin următoarele categorii de comenzi:

a) manipulare logică;

b) aritmetică zecimală;

c) aritmetică binară cu virgulă fixă;

d) aritmetică cu virgulă mobilă;

Circulaţia datelor între registrele generale, registrele cu virgulă mobilă şi memorie, se face sub acţiunea unui SUPERVIZOR, prin instrucţiuni, adrese de indexare şi adrese de memorare aşa cum se arată în figura 3.

Circulaţia datelor între unitatea centrală şi memoria externă.

Calculatorul electronic lucrează în cod E B C D I C, (Extinded Binary Coded Decimal Interchange Code) folosind instrucţiuni de următoarele tipuri:

RR — registru la registru;

RX — registru la memorie prin indexare;

RS — registru general la memorie;

SI — memorie şi operand imediat;

SS — memorie la memorie.

Calculatorul electronic poate folosi pentru raţionalizarea activităţii, mai multe sisteme de operare (dar nu simultan) care au fost analizate în cadrul M.I.Ch. Fiecare sistem de operare se compune din următoarele părţi:

1) programe de control care se descompune în următoarele elemente:

a) programul de încărcare iniţială;

b) supervizor;

c) controlul programelor;

d) gestiunea operaţiilor de intrare/ieşire (1/0 Control system)

e) organizare timp de lucru

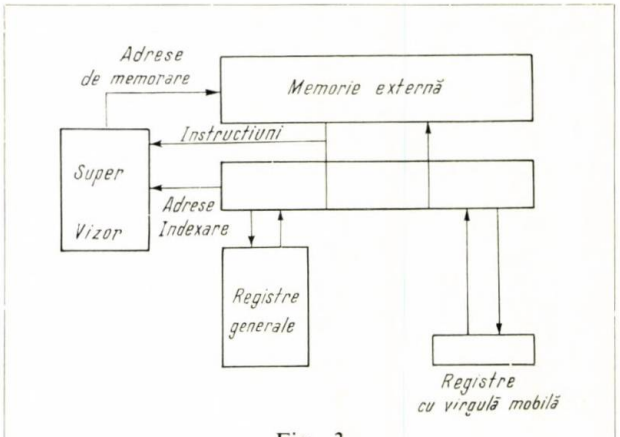


Fig. 3

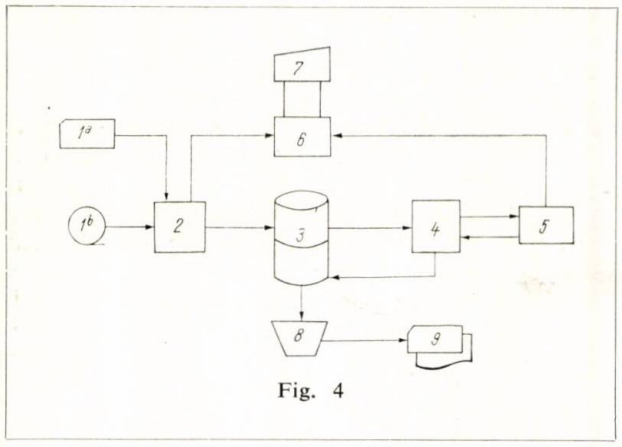


Fig. 4

2) compiler ASSEMBLER
3) compiler FORTRAN
4) compiler COBOL sau ALGOL
5) compiler PL/1
6) programul de generare a tablourilor RPG
7) program de sortare/amestecare SORT/MERGE
8) biblioteci de programe ale sistemului și utilizatorului
9) autotest (programe de depanare)
10) programe utilitare.

Organizarea datelor în memorie externă se poate face în mai multe moduri:

a) secvențial
b) secvențial indexat
c) cu acces direct
d) partiționat

Pentru manipularea datelor de gestiune și optimizarea proceselor tehnologice chimice s-au analizat în perioada pregătitoare următoarele condiții de lucru:

1) transferul datelor de la și către echipamentele periferice;
2) depunerea temporară în memorie;
3) blocarea datelor în anumite zone a memoriei;
4) protejarea datelor.

Calculatorul utilizează limbaje de nivele superioare FORTRAN, COBOL și PL/1) pentru rezolvarea problemelor științifice și de gestiune, precum și limbajul RPG (Report Program Generator) care permite scrierea rapidă a diferitelor tablouri și situații numerice.

Programul de sortare/amestecare date este un program standard pentru sortarea și prelucrarea șirurilor de date depuse în memorie externă după diferite metode (RANDON, SEQUENTIAL).

Biblioteca de programe care a fost analizată în perioada pregătitoare este formată din trei grupe de programe:

A. CORE IMAGE care cuprinde programele (ASSEMBLER, RPG, PL/1, COBOL și FORTRAN) care pot fi utilizate fără asamblare, compilare și editare, prin intermediul programului SUPERVIZOR.

B. RELOCABLE care conține modele de programe și sub rutine care se folosesc frecvent cu apel la supervizor.

C. SOURCE STATENENT care conține blocuri de programe care se folosesc cu asamblare.

Programul AUTOTEST servește la testarea dinamică a funcționării și influențării desfășurării programelor cu ajutorul diferitelor mijloace: (AUTO PATCH, DISPLAY, PANEL, PHASELIST).

Modul de rezolvare a problemelor de multiprogramare cu număr fix de faze sau cu număr variabil de faze se indică în figura 4.

Multiprogramarea aplicațiilor pe calculatorul electronic.

Datele se introduc cu ajutorul cartelelor perforate (la) sau a benzilor magnetice (1b) într-un citator (2) apoi sînt depuse în memoria sectorizată pe data de intrare și ieșire (3). La această memorie are acces și blocul de inițializare (4) care impune fazele de calcul (5) pe baza comenzilor primite de la programator (6) sau de la consolă (7).

Rezultatul calculelor se scrie (8) și se multiplică (9) în forma și numărul de exemplare dorite.

Memoria calculatorului electronic în cazul folosirii multiprogramării se împarte în două sectoare:

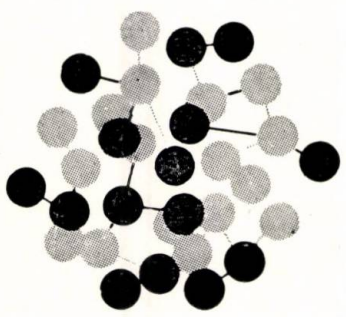
A. Sectorul sistem

B. Sectorul dinamic care de asemenea este divizat în două moduri:

a) împărțirea în partiții;
b) împărțirea în regiuni;

Pentru accesul pe linii de telecomunicații a datelor sau studiat mai multe metode de acces.

În concluzie se remarcă necesitatea mobilizării tuturor inginerilor și tehnicienilor din institutele de cercetare, institutele de proiectare și uzinele chimice, pentru rezolvarea operativă a sarcinilor privind introducerea sistemelor de calcul cu mijloace de prelucrare automată a datelor și dotare cu tehnică de calcul în perioada 1971—1980.



Aurelia Dinescu, Iulia Strugaru, Elena Săveanu şi Gr. Teodorescu

STUDIUL STABILITĂŢII TERMICE ŞI AL SOLUBILITĂŢII UNOR COMPLECŞI METAL-PIRIDINICI. II

S-au urmărit stabilitatea termică şi solubilitatea complecşilor de tip $[Me^{II}Py_2](SCN)_2$ ai cuprului, zincului şi cadmiului, în apă, apă şi tiocianat de amoniu, apă şi piridină, apă, tiocianant de amoniu şi piridină.

Concentraţiile sînt cele indicate pentru soluţia de spălare a fiecărui cation în metoda de determinare respectivă.

Sintezele complecşilor s-au efectuat după metodele date de S p a c u şi colaboratorii [1—3].

Complecşii sintetizaţi au fost uscaţi în aer, iar controlul chimic al substanţelor obţinute s-a făcut complexonometric sau culorimetric [4—7].

Substanţele solide au fost studiate termogravimetric, pînă la 1300°C, cu un derivatograph Typ OD 102 Paulik-Paulik Erdey, cu o viteză de încălzire de 5°/min.

I. STUDIUL STABILITĂŢII TERMICE A COMPLECŞILOR PIRIDINICI DE Cu, Zn, Cd

a. **Dipiridinditiocianatul de cupru.** Acest complex, după cum se vede în figura 1, începe să se descompună termic de la temperaturi mai mari de 50°C. Pînă la 200°C se pierd cele două molecule de piridină, palierul de la 200°C indicînd existenţa $Cu(SCN)_2$. Se degajă apoi cele două molecule de SCN^-, peste 760°C fiind domeniul de existenţă a CuO.

b. **Dipiridinditiocianatul de zinc.** Acest complex începe să se descompună la 66°C (fig. 1). Descompunerea sa continuă pînă la ~ 500°C, cînd are loc transformarea $Zn(SCN)_2$ în ZnS şi $ZnSO_4$; în aer, la temperaturi de peste 550°C, se transformă în ZnO şi $ZnSO_4$ [8]. La temperaturi de peste 900°C, palierul existent pune în evidenţă prezenţa oxidului (ZnO).

c. **Dipiridinditiocianatul de cadmiu.** Asemănător în descompunerea sa termică cu complexul zincului, dipiridinditiocianatul de cadmiu începe să se descompună de la temperatura de 40°C (fig. 1). De la temperatura de 100°C, descompunerea progresează repede, punîndu-se în evidenţă $Cd(SCN)_2$. Şi în cazul acestui complex, ca şi pentru $[CdPy_4](SCN)_2$ (vezi nota I) un minim pe termogramă între 600 şi 900°C evidenţiază existenţa CdS şi $CdSO_4$, care se descompun treptat, trecînd în CdO. Peste 1050°C, CdO se volatilizează, iar la 1250°C întreaga substanţă este volatilizată [9].

Din studierea termogramelor celor trei compleşi de tip $[Me^{II}Py_2]\ (SCN)_2$ se remarcă faptul că încep să se descompună termic la temperaturi joase (40—60°C), cînd încep a ceda treptat piridină. Datele termogramelor obţinute sînt în bună concordanţă cu datele din literatura de specialitate [6]. Deoarece şi aceşti complecşi încep să se descompună termic la temperaturi joase, solubilităţile lor [(ca şi pentru cei de tip $[Me^{II}Py_4]\ (SCN)_2$] au fost urmărite numai pînă la temperatura de 60°C.

II. STUDIUL SOLUBILITĂŢII COMPLECŞILOR DIPIRIDINICI DE Cu, Zn ŞI Cd

Solubilităţile complecşilor: $[CuPy_2](SCN)_2$, $[ZnPy_2]\ (SCN)_2$ şi $[CdPy_2](SCN)_2$ au fos studiate în instalaţia descrisă în nota I, urmîndu-se acelaşi

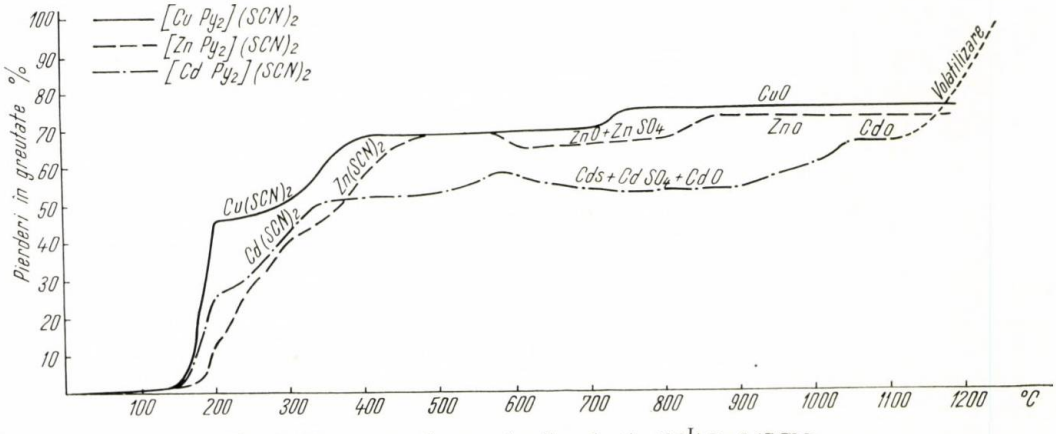


Fig. 1. Termogramele complecşilor de tip $[M^{II}_{e}\ Py_2]\ (SCN)_2$

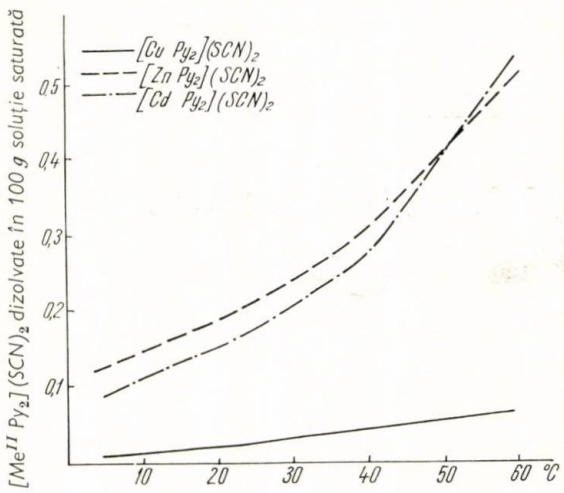


Fig. 2. Solubilitatea complecşilor de tip $[Me^{II} Py_2] (SCN)_2$ în apă în funcţie de temperatură.

mod de lucru şi folosindu-se apă bidistilată. Solubilităţile complecşilor au fost determinate în apă, apa şi tiocianat de amoniu, apă şi piridină, apă, tiocianat de amoniu şi piridină, în concentraţiile indicate în metoda de dozare a fiecărui cation pentru apă de spălare. Temperaturile la care s-au efectuat determinările au fost: 4, 25, 40 şi 60°C, urmărindu-se variaţia solubilităţii timp de 34 ore.

A. **Solubilitatea în apă.** Studiindu-se solubilitatea în apă a celor trei complecşi în funcţie de timp şi temperatură (tabelele 1, 5, 9 şi fig. 2), s-a ajuns la concluzia că solubilităţile $[ZnPy_2] (SCN)_2$ şi $[CdPy_2] (SCN)_2$ cresc apreciabil cu temperatura, spre deosebire de solubilitatea $[CuPy_2](SCN)_2$, care la aceleaşi temperaturi este mult mai mică.

Echilibrul se atinge după intervalul de 10 ore de la adăugarea complexului în soluţie pentru temperaturile de 4, 25 şi 40°C. Pentru temperatura de 60°C, echilibrul se atinge după 10 ore numai de către complexul $[CuPy_2] (SCN)_2$. Ceilalţi complecşi nu ating echilibrul nici după 34 de ore, solubilităţile acestora crescînd în funcţie de timp, fapt ce se poate explica prin descompunerea lor parţială (termograma 1).

B. **Solubilitatea în soluţie de tiocianat de amoniu 3 g/l.** În tabelele 2, 6, şi 10 sînt prezentate solubilităţile celor trei complecşi în soluţie de tiocianat de amoniu, în funcţie de timp. Diagrama din figura 3 prezintă solubilitatea complecşilor de tip $[Me^{II}Py_2] (SCN)_2$ în soluţie de NH_4SCN, în funcţie de temperatură. Echilibrul se atinge în toate cazurile după circa 10 ore. Cel mai solubil se dovedeşte a fi complexul $[ZnPy_2](SCN)_2$. Totodată, se remarcă o solubilitate scăzută a complexului $[CuPy_2](SCN)_2$ faţă de solubilitatea în soluţie de tiocianat de amoniu a celorlalţi complecşi metal-piridinici, precum şi faţă de solubilităţile acestora în apă.

C. **Solubilitatea în soluţie de piridină.** Solubilitatea $[CuPy_2](SCN)_2$ în funcţie de timp s-a studiat în soluţie ce conţine 3 cm^3 Py/l, rezultatele fiind prezentate în tabela 3. Pentru ceilalţi doi complecşi, solubilitatea a fost studiată în soluţie ce conţine 5 cm^3Py/l (tabelele 7, respectiv 11). În figura 4 sînt

Tabela 1

SOLUBILITATEA $[CuPy_2](SCN)_2$ ÎN APĂ

Temperatura, °C	g $[CuPy_2] (SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluţie saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0125	0,0130	0,0130	0,0130	0,0130	0,0130
25	0,0179	0,0225	0,0275	0,0290	0,0290	0,0290
40	0,0447	0,0452	0,0459	0,0460	0,0460	0,0460
60	0,0622	0,0641	0,0670	0,0680	0,0680	0,0680

Tabela 2

SOLUBILITATEA $[CuPy_2](SCN)_2$ ÎN SOLUŢIE DE 3 g NH_4SCN/l

Temperatura, °C	g $[CuPy_2] (SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluţie saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0021	0,0036	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040
25	0,0043	0,0050	0,0052	0,0051	0,0052	0,0053
40	0,0080	0,0082	0,0083	0,0084	0,0084	0,0084
60	0,0128	0,0130	0,0130	0,0127	0,0131	0,0131

Tabela 3

SOLUBILITATEA $[CuPy_2](SCN)_2$ ÎN SOLUŢIE DE 3 cm^3 Py/l

Temperatura, °C	g $CuPy_2 (SCN)_2$ dizolvate la 100 g soluţie saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0027	0,0028	0,0030	0,0030	0,0030	0,0030
25	0,0095	0,0100	0,0108	0,0110	0,0110	0,0110
40	0,0122	0,0124	0,0125	0,0126	0,0126	0,0126
60	0,0140	0,0140	0,0140	0,0140	0,0140	0,0140

Tabela 4

SOLUBILITATEA $[CuPy_2](SCN)_2$ ÎN SOLUŢIE DE 3 g NH_4SCN + + 3 cm^3 Py/l SOLUŢIE

Temperatura, °C	g $[CuPy_2] (SCN)_2$ dizolvate la 100 g soluţie saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
25	0,0006	0,0006	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
40	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011
60	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020

Tabela 5

SOLUBILITATEA $[ZnPy_2] (SCN)_2$ ÎN APĂ

Temperatura, °C	g. $[ZnPy_2] (SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluţie saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,1279	0,1298	0,1298	0,1298	0,1298	0,1298
25	0,2139	0,2151	0,2187	0,2191	0,2191	0,2191
40	0,3005	0,3075	0,3093	0,3093	0,3093	0,3092
60	0,4840	0,4881	0,4885	0,4940	0,5096	0,5208

Tabela 6

SOLUBILITATEA $[ZnPy_2] (SCN)_2$ ÎN SOLUŢIE DE 3 g NH_4SCN/l SOLUŢIE

Temperatura, °C	g $[ZnPy_2] (SCN)_2$ în 100 g soluţie saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0532	0,0550	0,0550	0,0550	0,0550	0,0550
25	0,1120	0,1160	0,1160	0,1160	0,1160	0,1160
40	0,1940	0,1950	0,1950	0,1950	0,1950	0,1950
60	0,3405	0,3516	0,3516	0,3516	0,3516	0,3516

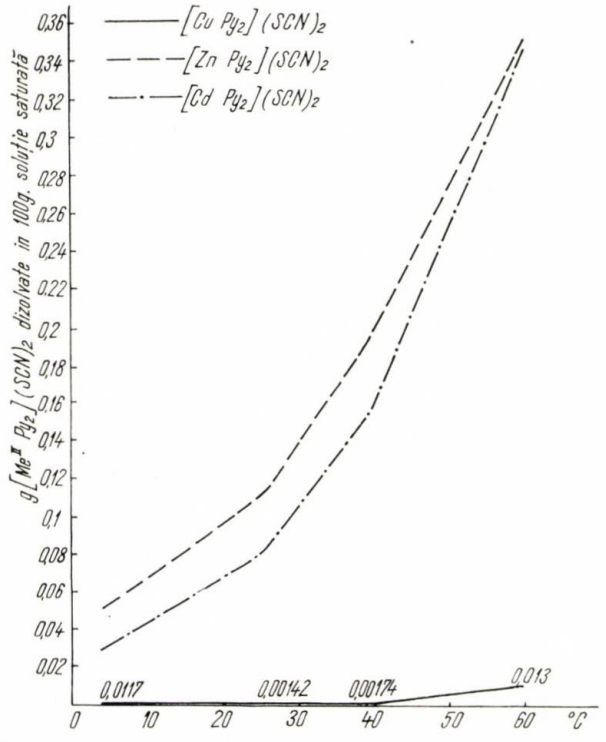


Fig. 3. Solubilitatea complecşilor $[Me^{II} Py](SCN)_2$ în soluţie de NH_4SCN (3 g/l NH_4SCN) în funcţie de temperatură.

date solubilităţile complecşilor de Zn, Cu şi Cd în funcţie de temperatură.

Se constată că prezenţa piridinei micşorează solubilitatea complecşilor, influenţa temperaturii fiind şi în acest caz evidentă. Solubilitatea cea mai mare în seria celor trei complecşi se înregistrează tot la $[ZnPy_2](SCN)_2$.

D. **Solubilitatea în soluţie de tiocianat de amoniu şi piridină**

Concentraţiile soluţiilor în NH_4SCN şi Py au fost cele prevăzute de autori pentru apele de spălare respective, adică:

pentru $[CuPy_2](SCN)_2$ 3 g NH_4SCN + 3 cm^3 Py/l

$[ZnPy_2](SCN)_2$ } 3 g NH_4SCN +
$[CdPy_2](SCN)_2$ } 5 cm^3 Py/l

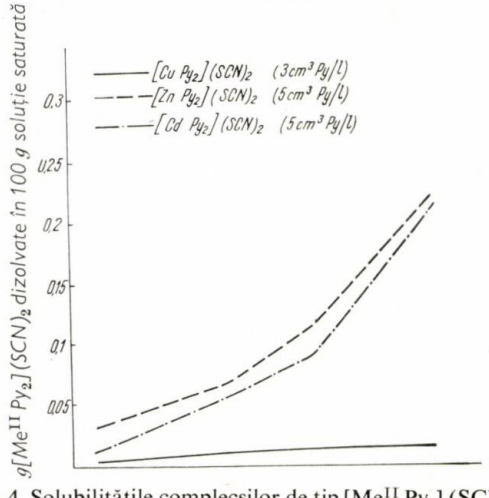


Fig. 4. Solubilităţile complecşilor de tip $[Me^{II} Py_2](SCN)_2$ în soluţie cu piridină, în funcţie de temperatură.

Tabela 7

SOLUBILITATEA $[ZnPy_2](SCN)_2$ ÎN SOLUŢIE DE 5 cm^3 Py/l SOLUŢIE

Temperatura, °C	g $[ZnPy_2](SCN)_2$ în soluţie saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0344	0,0344	0,0344	0,0344	0,0344	0,0344
25	0,0688	0,0698	0,0698	0,0698	0,0698	0,0698
40	0,1121	0,1145	0,1145	0,1147	0,1147	0,1147
60	0,2185	0,2195	0,2214	0,2216	0,2216	0,2216

Tabela 8

SOLUBILITATEA $[ZnPy_2](SCN)_2$ ÎN SOLUŢIE DE 3 g NH_4SCN + 5 cm^3 Py/l SOLUŢIE

Temperatura, °C	g $[ZnPy_2](SCN)_2$ în 100 g soluţie saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0	0	0	0	0	0
25	0,0046	0,0050	0,0061	0,0065	0,0067	0,0070
40	0,0106	0,0160	0,0164	0,0162	0,0166	0,0166
60	0,0610	0,0626	0,0630	0,0630	0,0630	0,0630

Tabela 9

SOLUBILITATEA $[CdPy_2](SCN)_2$ ÎN APĂ

Temperatura, °C	g $[CdPy_2](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluţie saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0900	0,0900	0,0900	0,0900	0,0900	0,0900
25	0,1748	0,1783	0,1785	0,1800	0,1800	0,1800
40	0,2750	0,2750	0,2750	0,2750	0,2750	0,2750
60	0,4790	0,4810	0,4887	0,5244	0,5385	0,5420

Tabela 10

SOLUBILITATEA $[CdPy_2](SCN)_2$ ÎN SOLUŢIE DE 3 g NH_4SCN/l SOLUŢIE

Temperatura, °C	g $[CdPy_2](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluţie saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0200	0,0265	0,0282	0,0290	0,0291	0,0291
25	0,0767	0,0800	0,0800	0,0800	0,0800	0,0800
40	0,1445	0,1550	0,1550	0,1550	0,1550	0,1550
60	0,3225	0,3310	0,3430	0,3440	0,3440	0,3440

Tabela 11

SOLUBILITATEA $[CdPy_2](SCN)_2$ ÎN SOLUŢIE DE 5 cm^3 Py/l SOLUŢIE

Temperatura, °C	g $[CdPy_2](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluţie saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0120	0,0122	0,0122	0,0123	0,0123	0,0123
25	0,0415	0,0450	0,0520	0,0550	0,0550	0,0550
40	0,0682	0,0890	0,0890	0,0890	0,0900	0,0900
60	0,2105	0,2120	0,2120	0,2120	0,2120	0,2100

Tabela 12

SOLUBILITATEA $[CdPy_2](SCN)_2$ ÎN SOLUŢIE DE 3 g NH_4SCN + 5 cm^3 Py/l SOLUŢIE

Temperatura, °C	g $[CdPy_2](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluţie saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0	0
40	0,0063	0,0098	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100
60	0,0481	0,0490	0,0490	0,0490	0,0490	0,0490

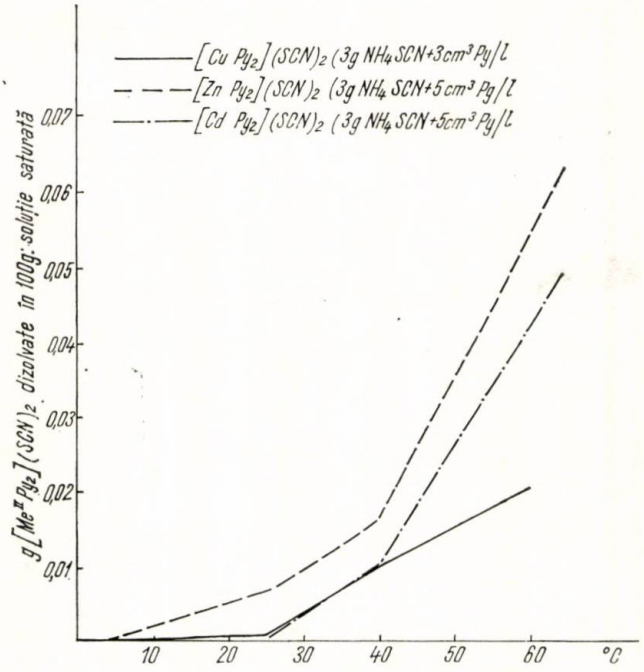


Fig. 5. Solubilităţile complecşilor de tip $[M^{II}_{e}\ Py_2]\ (SCN)_2$ în soluţia de $NH_4\ SCN+Py$, în funcţie de temperatură.

Solubilităţile celor trei complecşi în apele de spălare menţionate, în funcţie de timp, se pot urmări în tabelele 4, 8, şi 12. Curbele de solubilitate în funcţie de temperatură, ale acestor complecşi sînt prezentate în figura 5.

Prezenţa concomitentă a ionului SCN^- şi a piridinei scade foarte mult solubilitatea complecşilor, faţă de solubilitatea lor în apă.

Pentru complexul $[ZnPy_2](SCN)_2$, solubilitatea este nulă la 4°C, complexul $[CdPy_2](SCN)_2$ prezentînd aceeaşi situaţie şi la 25°C. Şi în acest caz solubilităţile cresc o dată cu creşterea temperaturii, echilibrul atingîndu-se după circa 5 ore, cu observaţia că sînt mult mai mici decît cele precedente.

Din punctul de vedere al solubilităţii, calculînd pentru temperatura de 25°C, cantitatea de M^{II}_{e} solubilizată în 100 g soluţie saturată în apă, se găsesc următoarele date:

Cu	Zn	Cd (în complexul cu 2 Py)
0,005 g	0,042 g	0,052 g

Pentru complecşii de tip $[M^{II}_{e}\ Py_2](SCN)_2$, urmărind solubilităţile descrescătoare, se poate alcătui seria:

$$Cd > Zn > Cu$$

în corespondenţă cu reciproca razelor ionice ale acestor trei cationi:

Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
1,03 Å	1,35 Å	1,44 Å

Ţinînd seamă de toţi cei 6 cationi care dau complecşi metal-piridinici (nota I), se poate alcătui următoarea serie descrescătoare a solubilităţilor (în care s-a considerat complexul de Cd cu 2 Py):

$$Mn > Co > Ni > Cu < Zn < Cd$$

Această serie este în deplină concordanţă cu seria dată de Irving şi Wiliams pentru compararea stabilităţii la combinaţiile metalelor bivalente din prima serie tranziţională:

$$Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$$

serie valabilă independent de natura ligandului coordinat sau de numărul acestora [10].

Concluzii

Complecşii de tip $[Me^{II}Py_2]\ (SCN)_2$, unde Me = Cu, Zn sau Cd, prezintă mare asemănare din punctul de vedere al stabilităţii termice, ei începînd să se descompună prin pierderea piridinei la temperaturi cuprinse între 40 şi 60°C.

Complexul cuprului este cel mai puţin solubil din seria acestor complecşi.

S-a verificat că ordinea solubilităţii cationilor în cazul complecşilor piridin — tiocianici, corespunde seriei stabilităţii date de Irving şi Wiliams pentru metalele din prima serie tranziţională.

Bibliografie

1. Spacu, Gh. Une nouvelle méthode gravimétrique pour le dosage du cuivre. Bul. Soc. St. Cluj, 1922, I, p. 352.
2. Spacu, Gh. şi Dick, J. Une méthode rapide pour le dosage du zinc. Bul. Soc. St. Cluj, IV, 1928, p. 177.
3. Spacu, Gh. şi Dick, J. Une nouvelle méthode rapide pour la determination du cadmium, Bul. Soc. St. Cluj, IV, 1928, p. 241.
4. Pribl, R. Complexonii în chimia analitică (traducere din limba cehă), ed. tehnică, Bucureşti, 1961, p. 282.
5. Pribl. R. Complexonii în chimia analitică (traducere din limba cehă) ed. tehnică, Bucureşti, 1961, p. 255.
6. Clément Duval: Inorganic Thermogravimetric analysis. Ed. Elsevier Publishing Company, 1963.
7. Alan Jewsbury: The determination of Cooper with Sodiumdiethyldithiocarbamate in the presence of Nickel and other interfering Elements Analyst **78**, 1953, p. 363.
8. Ripan, R. şi Ceteanu, I. Chimia metalelor, II, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969.
9. * * * Lange's Handbook of Chemistry, Ed. Handbook, Publishers Inc. Sandusky, Ohio, 1944.
10. Brezeanu, M. şi Spacu, P. Chimia combinaţiilor complexe, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969.

C. Liteanu și Maria Marc

Concentrarea acidului fosforic prin distilarea azeotropică a apei cu xilen

Concentrarea acidului fosforic obținut prin simpla evaporare a apei la temperaturi de peste 100°C întîmpină greutăți atît datorită coroziunii ridicate, cît și datorită creșterii viscozității și formării de cruste (mai ales, sulfat de calciu, silicați și fluorosilicați), pe măsura concentrării acidului. Acest fapt limitează posibilitățile practice de concentrare a acidului fosforic prin evaporare la numai 55% P_2O_5, deși teoretic ar fi posibilă nu numai concentrarea soluțiilor apoase, ci și condensarea acidului, deoarece în sistemul H_2O—P_2O_5 există un azeotrop [1] cu temperatură de fierbere maximă (865°C).

Datorită prezenței azeotropului, faza de vapori, în echilibru cu soluțiile de acid fosforic pînă la 350—380°C, este formată aproape exclusiv din vapori de apă.

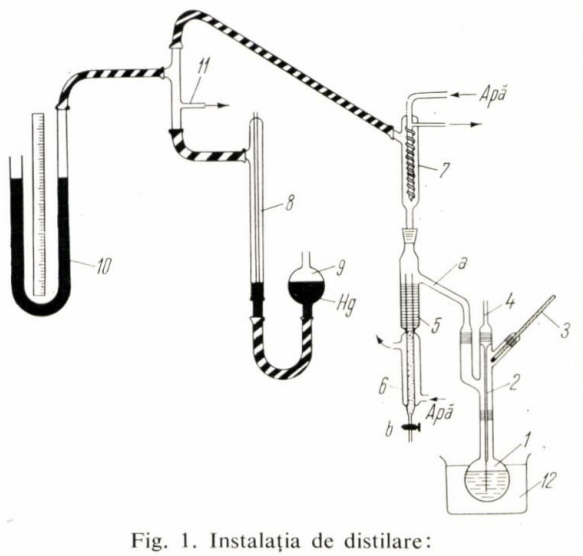


Fig. 1. Instalația de distilare:
1 — balon cu fund rotund; *2* — piesă de trecere cu trei căi; *3* — termometru; *4* — capilară de fierbere; *5* — piesă de separare a apei; *a* — tub lateral pentru recircularea xilenului; *b* — robinet de evacuare a apei; *6* — cămașa de răcire a separatorului de faze; *7* — refrigerent; *8* — supapă de mercur; *9* — vas de nivel cu mercur; *10* — manometru; *11* — tub de legătură spre pompa de vid; *12* — baia de glicerină.

Ca procedee curente pentru concentrarea acidului fosforic industrial se utilizează evaporarea în vid cu circulație forțată și concentrarea cu gaze de ardere, fie prin circularea lor în contracurent cu acidul, fie utilizînd arzătorul imersibil.

S-au făcut încercări de concentrare prin distilarea soluțiilor de acid în prezență de solvenți miscibili cu apa [3,4] și prin antrenarea apei cu vaporii rezultați din fracțiuni de distilare a petrolului, cu temperatură de fierbere mult mai ridicată decît cea a soluțiilor de acid [5,8].

Autorii și-au propus să încerce concentrarea soluțiilor de acid fosforic prin îndepărtarea apei ca heteroazeotrop cu xilen. A fost ales xilenul dată fiind stabilitatea lui chimică și posibilitatea de recuperare fără distilare, prin simpla desfacere a azeotropului în cei doi componenți, la răcire, fapt care permite recircularea xilenului în sistem. Azeotropul apă-xilen are compoziția 33,2% H_2O,66,8% xilen și temperatura de fierbere 92°C [9].

Pentru experiențe s-au utilizat xilen p.a. și acid fosforic 32% P_2O_5, obținut prin diluarea acidului concentrat comercial pur. Concentrația acidului s-a determinat acidimetric cu hidroxid de sodiu, utilizînd ca indicatori verde de brom crezol, pentru prima treaptă de neutralizare, și timolftaleină, pentru cea de-a doua [10].

S-a lucrat într-o instalație care să permită recircularea fazei organice (fig. 1), la o slabă depresiune față de presiunea atmosferică (20—40 Torr), atît doar cît să permită o amestecare a fazelor datorită barbotării, deoarece nu s-a putut folosi nici sticlă, nici porțelan poros, întrucît sînt atacate de către acidul fosforic. Încălzirea s-a făcut cu o baie de glicerină la aproximativ 175°C.

S-a urmărit, în primul rînd, variația temperaturii de fierbere a amestecului acid fosforic — xilen și s-a observat că forma curbei nu este alterată de prezența acidului, avînd același aspect, ca și în cazul amestecului apă—xilen și atingînd,

în ultima instanță, temperatura de fierbere a xilenului pur (fig. 2).

S-a urmărit, de asemenea, concentrarea în timp, variindu-se durata procesului de distilare de la 1 la 11 ore (fig. 3). S-au distilat probe în care era prezent o mare cantitate de xilen (1:5 rapoarte în volume acid-xilen). S-a observat că prelungirea distilării peste 6 ore este lipsită de sens, după această perioadă de timp concentrația acidului rămînînd practic constantă.

Distilînd aceeași cantitate de acid cu cantități diferite de xilen, la rapoarte în volume acid-xilen de la 1/2:1 la 10: 1, s-a observat că raportul soluției de acid—xilen nu afectează concentrația finală a acidului, dacă restul condițiilor sînt menținute constante (fig. 4).

Deși, în mod normal, presiunea de lucru influențează compoziția azeotropului, urmărind influența presiunii asupra concentrației finale a acidului nu s-a observat nici o modificare în limitele de presiune de 510—740 Torr (fig. 5).

Din măsurătorile efectuate s-a observat că, indiferent de seria de experiențe efectuate, se ajunge în condiții-limită invariabil la concentrația de aproximativ 97% H_3PO_4.

Acest fapt poate fi explicat ușor ținînd seamă de faptul că în jurul concentrației de 96% H_3PO_4, entalpia de evaporare a apei în sistemul H_2O—H_3PO_4 prezintă o discontinuitate [11], începînd să crească brusc. Prin urmare este îndreptățit faptul că, începînd cu concentrația de 96—97% H_3PO_4, apa din sistem se va îndepărta mult mai greu.

În figura 3 se observă că cea mai mare cantitate de apă se va îndepărta în prima parte a distilării, atingîndu-se destul de repede (în mai puțin de 1 oră) concentrația de 83—85% H_3PO_4. Comparînd curba *a* din figura 2 cu figura 3 se observă că viteza mare de îndepărtare a apei corespunde primului palier din curba de distilare, palier la care temperatura de distilare corespunde temperaturii de fierbere a azeotropului apă—xilen. Într-adevăr, acidul obținut prin oprirea distilării la sfîrșitul primului palier corespunde concentrației de 83—85% H_3PO_4.

Efectuînd o distilare fără recirculare, într-o instalație obișnuită de distilare în vid, și adunînd pe fracțiuni condensatul, se observă că în regiunea primului palier raportul apă—xilen în distilat corespunde compoziției teoretice a azeotropului, iar în următoarele fracțiuni cantitatea de apă scade treptat.

În sistemul H_2O—P_2O_5 nu are loc nici un fel de modificare a funcțiilor termodinamice în regiunea din jurul concentrației de 85% H_3PO_4, prin urmare, explicarea fenomenului amintit trebuie căutată în influența pe care o are acidul fosforic asupra echilibrului lichid-vapori al sistemului binar apă-xilen. Influența electrolitului asupra echilibrului lichid-vapori este cunoscută sub denumirea de „efect salin". Se consideră că sub influența sării crește volatilitatea componentului în care sarea este insolubilă sau foarte puțin solubilă, [12] iar în cazul în care are loc o inversare a volatilităților relative ale componenților sub influența sării azeotropul dispare [13]. În puținele lucrări apărute în acest domeniu, electrolitul îl constituie o sare solubilă în unul din componenți, care în cantitățile utilizate modi-

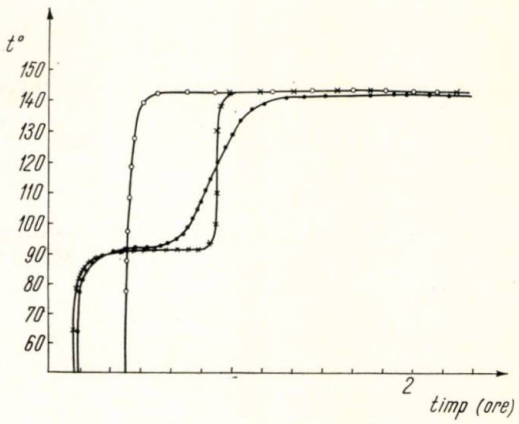


Fig. 2. Curbe de distilare:
● (*a*) — amestec: soluție de acid fosforic—xilen; × (*b*) — amestec: apă—xilen; O (*c*) — xilen pur.

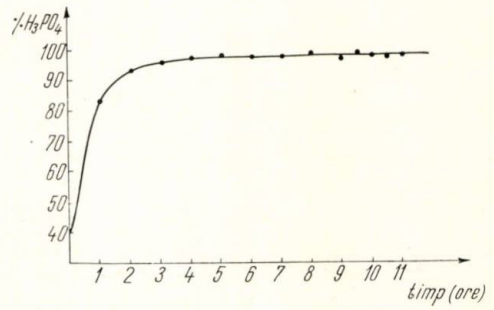


Fig. 3. Variația concentrației de acid obținut în funcție de durata distilării.

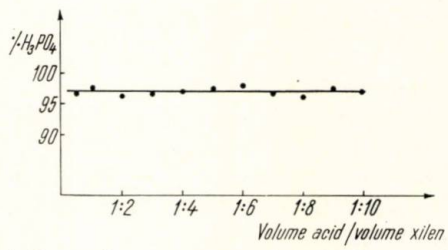


Fig. 4. Dependența concentrației finale a acidului fosforic de raportul acid-xilen.

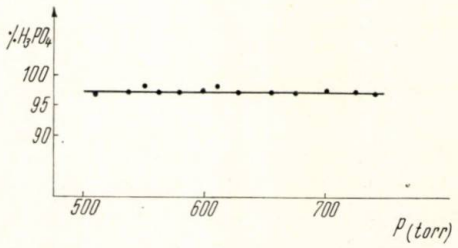


Fig. 5. Dependența concentrației finale a acidului fosforic de presiunea la care are loc distilarea.

fică mult mai puțin echilibrul sistemului binar, decît ne putem aștepta la acidul fosforic (tensiunea de vapori a apei din acidul fosforic de 96,2% la 110°C este de numai 29,7 mm [14]).

Ținînd seamă de toate aceste considerații, rezultatele experimentale obținute de autori își găsesc o deplină justificare teoretică.

Prin urmare, o dată cu creșterea concentrației de acid fosforic, prin îndepărtarea apei ca azeotrop, la concentrații ridicate de acid, are loc o modificare a compoziției azeotropului, astfel încît continuarea concentrării pe această cale ar avea sens practic numai pînă la obținerea soluției cu 85% H_3PO_4.

Bibliografie

1. Brown, E. H. și Whitt, C. D. În: Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 615.
2. Ghelbștein, A. I. și Temkin, M. I. În: Zhur. Obshchei Khim. **33**, 1953, p. 1 278.
3. Douglas, C. Harper, Patent S.U.A., 3281171. **8**, noiemb. 1966; Chem. Abstr 54, 12808, 1960.
4. Nair, V. K., Pothen, P. și Nair, P. S. Patent Indian 112774, **31**, ian. 1970; Chem. Abstr. **73**, 79033, 1970.
5. Nair, V. K., Pothen, P. și Nair, P. S. Patent indian, 112775, **31**, ian. 1970,; Chem. Abstr. **73**, 79034, 1970.
6. Baniel, A., Israeli, Pat. 10780, **22**, ian., 1959; Chem. Abstr. **53**, 10678, 1959.
7. Makhtsavei, I. Patent Britanic, 830738, 16 mai 1960, Chem. Abstr. **54**, 16697, 1960.
8. Kuzminîh, I. N., Koehetkov, V. I. și Moskovski, Tr. În: Khim. Technol, Inst. Mend., 1957, 441; Chem-Abstr. **62**, 13201, 1958.
9. Landolt-Börnstein „Zahlenwerte und Functionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, Bd. 2, p. 843.
10. Liteanu, C. Chimia analitică cantitativă, Ed. didactică și pedagogică, București, 1969, p. 210.
11. Schmalz, E. O. În: Z. phys. Chem. **245**, 1970, p. 344.
12. Proszt, I. și Kollar, G. În: Magyar Kem. Folyoirat, **60**, 1954, p. 110.
13. Alvarez, J. R., Gonzales și Vega Zea, M. În: Anales Fiz. Quim. **63**, 1967, p. 749.
14. Fontana, B. J. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1951, p. 3 348.

● ● ●

A IV-a EXPOZIȚIE INTERNAȚIONALĂ DE CHIMIE ȘI MAC '72

În perioada 25—31. XI. 1972 își va deschide porțile în pavilionul „Mecanica 7" al Tîrgului Internațional de la Milano, a IV-a Expoziție Internațională de Chimie.

Interesul trezit în rîndurile participanților este justificat, pe de o parte, de faptul că această expoziție va reflecta atît realizările industriei chimice italiene în ultimele două decenii, caracterizată printr-o rată de creștere anuală de 13% și o valoare a producției de 4 500 000 milioane lire în anul 1971, asigurîndu-i Italiei locul 7 în ierarhia mondială, cît și mijloacele cu ajutorul cărora se anticipează a se asigura realizarea investițiilor în valoare de 7 000 000 milioane lire și a unei rate medii de creștere anuală de 12%, prevăzute prin „Planul național pentru chimie" pînă în anul 1980, iar pe de altă parte, în lumina dublării producției chimice mondiale, ce se prevede pînă în anul 1980.

Investiții și producții la o scară atît de mare, cu eficiență tehnică și economică maximă, impun un efort maxim și o cooperare strînsă a colectivelor de tehnicieni și cercetători pentru elaborarea unor tehnologii și proiecte moderne.

Ținînd cont de aceasta al 24-lea Congres Internațional de Chimie intitulat „Zilele Chimiei" își propune să dezbată în cadrul celei de a IV-a Expoziții tema: „Criterii actuale în proiectarea uzinelor chimice". Printre altele urmează să fie discutate probleme legate de coeficientul de siguranță al investițiilor, utilizarea unor noi materiale, întreținerea programată, analiza de sisteme, standardizarea utilajelor, higiena și protecția muncii, condițiile de calitate. În cadrul seriilor de „referate tehnice" vor fi făcute cunoscute realizările cele mai reprezentative ale diferitelor firme în domeniul lor de activitate.

Standurile expoziției vor cuprinde exponate privind: documentarea, tehnica de laborator, ingineria chimică — transferul de căldură, transferul de masă, transferul simultan de masă și căldură, manipularea fluidelor și solidelor, măcinarea și creșterea granulelor, utilaje, reactoare, aparate de măsură, control și automatizare, tehnica protecției muncii și a mediului înconjurător, tehnica ambalării produselor.

Marcela Musa, Ana Caraman şi Ecaterina Pop

Studiul centrilor activi ai unor alumine prin spectrometrie în infraroşu, la chemosorbţia piridinei

Stările energetice de la suprafaţa catalizatorilor de alumină sau silico-alumină se datoresc defectelor de structură cristalină care condiţionează existenţa unor locuri acceptoare de electroni, cunoscute ca centri Lewis, şi a unor locuri donoare de protoni sau centri Brönsted [1, 2]. În procesul chimic ce are loc în prezenţa acestor catalizatori, actul elementar implică participarea unui anumit tip de centri activi sau a ambelor tipuri într-o proporţie dată. De aici decurge necesitatea controlului calitativ şi cantitativ al acestor centri în procesul de elaborare a catalizatorilor, iar spectroscopia optică este una dintre metodele cele mai moderne utilizate în acest scop.

În cele ce urmează vor fi expuse rezultatele obţinute în studiul a două serii de alumine, prin spectrometrie în infraroşu, la chemosorbţia piridinei. S-a ales această reacţie-test, întrucît unele vibraţii de deformare a legăturii C—N sînt sensibile la modurile în care piridina se leagă la suprafaţa catalizatorului [3—6].

Tabela 1 prezintă maximele de absorbţie caracteristice piridinei legată coordinativ, adică la un centru Lewis, şi notată prin simbolul (PL), ale ionului de piridină format pe un centru Brönsted, (PB), ale piridinei adsorbite fizic (PF), cît şi temperaturile pînă la care aceste forme sînt stabile [5, 6].

Tabela 1 [5, 6]

Maximele (PL), cm^{-1}	Maximele (PB), cm^{-1}	Maximele (PF), cm^{-1}
1450—1465, mod 19b 1485—1495, mod 19a 1610—1625, mod 8a 350°C	1480—1490, mod 19a $\sim$ 1540 , mod 19b 1630—1640, mod 8a 300°C	1440—1446, mod 19b 1485—1490, mod 19a 1585—1595, mod 8a 150°C

Din examinarea tabelei 1 rezultă că o desorbţie la 150°C a piridinei chemosorbite pe o probă de alumină va duce la un spectru ce va conţine numai maximele (PL) şi (PB).

În studiul de faţă s-au folosit două tipuri de alumină-hidrat, şi anume: P_{100} — preparată prin procedeul azotat-amoniac, cu un conţinut în baierit de 8,8%, în pseudoboehmit de 91,2% şi Na_2O de 0,033%; Al_{300} — preparată din aluminat de sodiu şi acid azotic, cu un conţinut în baierit de 70%, în pseudoboehmit de 30% şi în Na_2O de 0,05% în greutate.

Probele pentru măsurătorile în infraroşu s-au pregătit prin tehnica pastilării fără liant, aplicîndu-se o presiune de 4,35 t/cm². Pastila de formă dreptunghiulară prezenta o suprafaţă de 2,3 cm². Cantitatea de alumină-hidrat introdusă în pastilă era de 0,04 g/cm².

Pastila se introducea într-o cuvă de reacţie ce permitea realizarea unei presiuni $< 10^{-5}$ torr, calcinarea probei pînă la 800°C, chemosorbţia piridinei, înregistrările spectrale, desorbţia piridinei, toate aceste operaţii făcîndu-se fără a aduce proba în contact cu atmosfera.

Piridina purificată în prealabil s-a deshidratat conform procedeului menţionat de C h u k in şi colab. [6], prin distilarea în vid a amestecului de $(LiAl)H_4$ şi piridină.

Chemosorbţia piridinei s-a efectuat la 150—200°C, temperatură la care, conform tabelei 1, adsorbţia fizică este exclusă. Probele s-au menţinut în contact cu vaporii de piridină (presiune 17 torr) timp de o oră, după care se proceda la evacuarea cuvei de reacţie pînă la o presiune $< 10^{-4}$torr.

Spectrele de transmisie s-au înregistrat la un spectrometru UR-10, cu optică de NaCl, în intervalul 1100—4000 cm^{-1}. În fascicolul de comparaţie s-au introdus site pentru compensarea luminii difuzate de probă.

Rezultate şi discuţii

Figurile 1 şi 2 prezintă spectrele realizate pe cele două serii de alumine, P_{100} şi Al_{300}, tratate termic timp de 12 ore la 400, 600 şi 800°C şi notate, pentru simplitate, prin P_{100} sau Al_{300}/T°C.

Curbele punctate sînt „spectrele de referinţă" realizate după tratamentul termic la temperaturile indicate în vecinătate înainte de chemosorbţia piridinei. Curbele continue sînt înregistrate după chemosorbţia piridinei pe alumina respectivă.

În seria P_{100} (fig. 1) spectrul de referinţă al probei P_{100}/400 prezintă un maxim larg la $\sim$ 1590 cm^{-1} datorită vibraţiei de deformare a apei. Proba P_{100}/600 arată în această regiune spectrală o treaptă produsă de un maxim puţin intens şi larg, situat pe partea descendentă, către numere de undă mari, a benzii de vibraţie de valenţă a legăturii Al — O. Tratamentul termic la 800°C face ca această treaptă să dispară practic.

În seria provenind din alumina-hidrat Al_{300} (fig. 2) spectrul de referinţă al probei Al_{300}/400 prezintă două maxime puţin intense la 1480 şi 1580 cm^{-1}, provenind din urme de carbonat de sodiu şi apă, respectiv. Tratamentul termic la 600°C duce

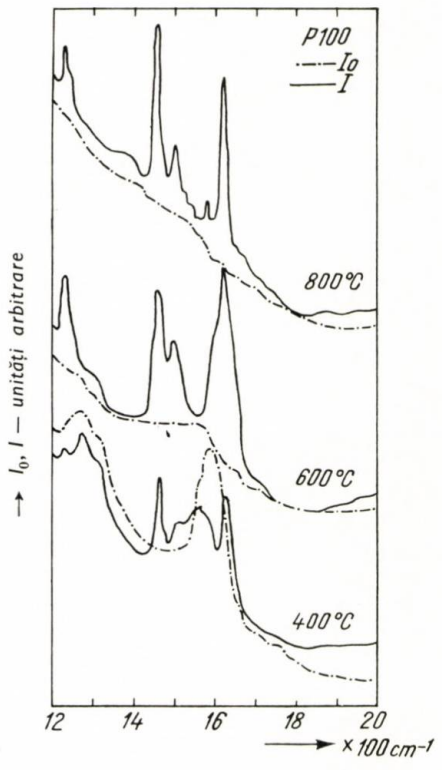


Fig. 1. Seria aluminelor P_{100}:
—.—.—. spectrele de referință; — — — spectrele piridinei chemosorbite.

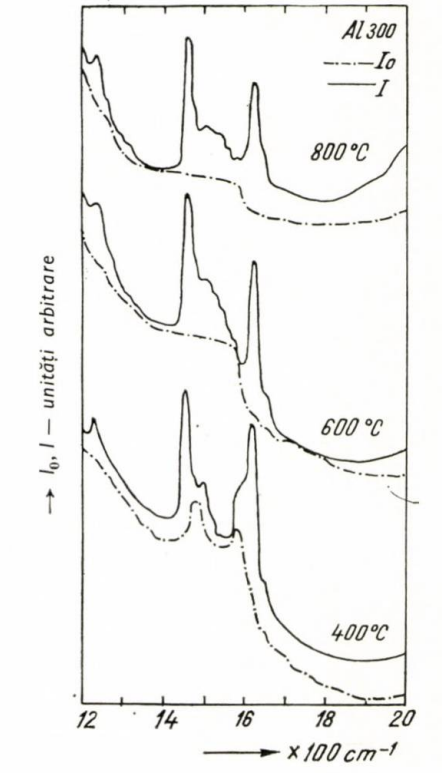


Fig. 2. Seria aluminelor Al_{300}:
—.—.—. spectrele de referință; — — — spectrele piridinei chemosorbite.

la apariția în acest domeniu a unei trepte similare celei din proba corespondentă P_{100}, dar mai înaltă; la proba $Al_{300}/800$, treapta se menține, reducîndu-se totuși simțitor ca înălțime. Conținutul în apă al aluminelor $P_{100}/400$ și $Al_{300}/400$ este diferit și mai mare la $P_{100}/400$.

Spectrele înregistrate după chemosorbția piridinei diferă și ele pentru cele două serii. Astfel, în spectrul probei $P_{100}/400$ se observă banda caracteristică modului 19b(PL) la 1460 cm^{-1}, o bandă largă, de structură complexă, între 1490 și 1590 cm^{-1}, pe care se pot distinge componentele 19a [(PL) + (PB)] de la 1500 cm^{-1} și 19b (PB) de la 1540 cm^{-1}, iar la 1625 cm^{-1}, banda 8a [(PL) + + (PB)]. Spectrul probei $P_{100}/600$ devine mai puțin complicat, banda largă și structurată dispare, rămînînd în locul ei modul 19a(PL) și 8b, ca umăr al benzii 8a. Spectrul aluminei $P_{100}/800$ este și mai clar, reproducînd extraordinar de bine spectrul raportat de M a t h i e u [5] pentru o alumină „Degusa".

În seria provenind din alumina hidrat Al_{300}, spectrul piridinei chemosorbite este mai greu de descifrat din cauza structurii complicate a intervalului spectral 1 500—1 580 cm^{-1}, structură ce nu dispare nici chiar la 800°C. Modul 19a 1500 cm^{-1} nu se separă printr-un minim net de modul 19b(PL), cum se întîmplă în seria P_{100}.

Diferența dintre spectrele de referință și dintre cele înregistrate după chemosorbția piridinei a dus la concluzia că tratamentele termice au format, în cele două serii, alumine de tranziție diferite. Conform datelor din literatură [7—10], descompunerea termică a boehmitei și baieritei are loc conform schemelor:

$$\text{boehmit} \xrightarrow{400-440^\circ C} \gamma \xrightarrow{780-860^\circ C} \delta \xrightarrow{940-1000^\circ C} \alpha \quad [8]$$

$$\text{boehmit} \xrightarrow{450^\circ C} \gamma \xrightarrow{750^\circ C} \delta \xrightarrow{900^\circ C} \alpha \quad [10]$$

$$\text{baierit} \xrightarrow{230^\circ C} \text{boehmit} \quad [8]$$

$$\text{baierit} \xrightarrow{230^\circ C} \eta \xrightarrow{720-800^\circ C} \upsilon \xrightarrow{800-1020^\circ C} \alpha \quad [8]$$

$$\text{baierit} \xrightarrow{230^\circ C} \eta \xrightarrow{850^\circ C} \upsilon \xrightarrow{1100^\circ C} \alpha \quad [10]$$

Deci, seria P_{100} cu un conținut important în pseudoboehmit, 92% ar trebui să indice, pentru probele calcinate la 450°C < T < 800°C, prezența aluminei de tranziție γ, iar seria Al_{300}, bogată în baierit, 70%, ar trebui să ducă, pentru temperaturi de calcinare 230°C < T < 800°C, la formarea aluminei η. Pentru a verifica această ipoteză, probele $P_{100}/800$ și $Al_{300}/800$ au fost analizate structural prin difracție X, după ce au fost scoase din celula de reacție. Într-adevăr, spectrul de raze X obținut pentru alumina $P_{100}/800$ este caracteristic γ-aluminei, iar cel înregistrat pe proba $Al_{300}/800$ indică o alumină η sau chiar θ.

B a s i l a și K a n t n e r [4] stabilesc relații între extincția modului de vibrație 19b (PL), A_{1460}, și 19a [(PL) + (PB)], A_{1500}, care permit calcularea

rapoartelor concentrațiilor centrilor Lewis și Brönsted:

$$\frac{[PL]}{[PB]} = \frac{C_1 \times C_2 \times A_{1460}}{A_{1500} - C_2 A_{1460}}$$

unde $C_1 = \varepsilon^{B}_{1500}/\varepsilon^{L}_{1500}$, $C_2 = \varepsilon^{L}_{1500}/\varepsilon_{1460}$, iar ε sînt coeficienții de extincție, indicele superior indicînd natura centrului, iar cel inferior, numărul de undă al maximului respectiv.

Basila și Kantner au determinat pentru silico-alumine valorile $C_1 = 6$ și $C_2 = 0{,}25$. Utilizînd aceste valori pentru aluminele noastre, s-au obținut mărimile orientative incluse în tabela 2.

Tabela 2

[PL]/[PB] \ T °C	400	600	800
P_{100}			
Pseudoboehmit —91,2% Bayerit — 8,8% Na_2O —0,03%	5	10	$\sim \infty$
Al_{300}			
Pseudoboehmit —30% Bayerit —70% Na_2O — 0,05%	—	15	$\sim \infty$
UOP			
Al_2O_3 —23% SiO_2 —77% $NaHCO_3$? — ?	7,8	—	—

Pentru comparație, s-a înregistrat chemosorbția piridinei pe o silico-alumină, catalizator din import, notată UOP, cu un conținut în Al_2O_3 de 23%. Calcinarea s-a făcut prin creșterea temperaturii în 4 ore pînă la valoarea de 410°C, la care pastila s-a menținut timp de 17 ore, la presiune $< 10^{-5}$ torr. Chemosorbția s-a produs în modul descris pentru alumine. Figura 3 cuprinde spectrul de referință, curba punctată, spectrul piridinei chemosorbite, curba plină și spectrul realizat pe aceeași probă, însă după desorbția piridinei la 500°C, timp de două ore, curba cu cercuri pline. Curba continuă indică prezența centrilor Lewis. Raportul [PL]/[PB] este egal cu ~ 8, valoare ce se situează dincolo de limita superioară a intervalului găsit de Basila și Kantner pentru o serie de silico-alumine [4].

Numărul redus al centrilor Brönsted pe această silico-alumină se datorește fie modului de calcinare, fie blocării intenționate a centrilor Brönsted, prin introducerea de elemente alcaline în procesul de preparare a catalizatorului.

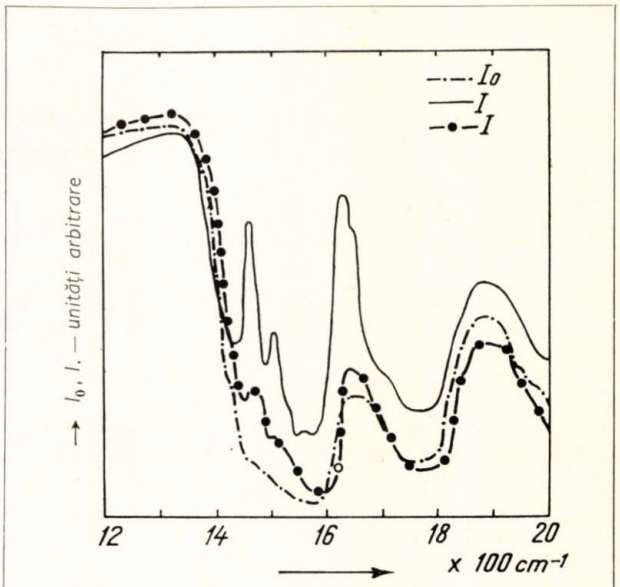


Fig. 3. Spectrele silico-aluminei UOP:
—.—.—. spectrul de referință; — — — spectrul piridinei chemosorbite; —.—.—. spectrul obținut după desorbția piridinei la 500°C, timp de 2 ore.

Concluzii

S-au studiat două serii de probe provenind din aluminele hidrat P_{100} și Al_{300} prin spectrometrie în infraroșu, la chemosorbția piridinei.

Seria aluminelor P_{100} prezintă spectre mai clare, mai ușor de clasificat, în timp ce în seria Al_{300}, chiar la proba Al_{300}/800, se menține o structură complicată a domeniului spectral 1500—1580 cm^{-1}. După părerea autorilor acest tablou al spectrelor aluminelor Al_{300} se datorește unei varietăți de centri activi diferiți configurațional și, deci, și ca tărie a legăturilor formate.

S-a arătat că la tratamente termice corespunzătoare, în seria P_{100} s-a format γ-alumină, iar în seria Al_{300}, alumină η.

Deși orientative numai, și valorile rapoartelor [PL]/[PB] diferă pentru cele două serii de alumine.

Bibliografie

1. * * * Advances in Catallysis, IV, Academic Press, 1952.
2. Krîlov, O. V. În: Kataliz nemetalami, izd. Himia, 1967; Krîlov, O. V. În: Problemi kinetiki i kataliza, **13**, 1968, p. 141; Krîlov, O. V. În: Novoe v kataliza, **2**—**3**, 1970, p. 67.
3. Basila, M. R., Kantner, T. R. și Rhee, K. J. În: J. Phys. Chem. **68**, 1964, p. 3 197.
4. Basila, M. R. și Kantner, T. R. În: J. Phys. Chem. **70**, 1966, p. 1 681.
5. Mathieu, M. V. Catalyse au laboratoire et dans l'industrie, Ed. Techn. Paris, 1967, p. 165.
6. Chukin, G. D. și Ignatieva, L. A. În: Zh. Prikl. Spektr., **12**, 1970, p. 318.
7. Weiss, S. În: Z. anorg. allg. Chem., **354**, 1967, p. 150.
8. Torkar, K., Egghart, G., Krischer, H. și Worel, H. În: Mh. Chem., **92**, 1961, p. 512.
9. Leonard, A. J., Semaille, P. N. și Fripiat, J. J. Proc. Brit. Ceramic Soc. iun., 1969, p. 103.
10. Lippens, B. C., Doctoral Thesis, Technische Hogeschool, Delft, The Netherlands, 1961.

● ● ●

Maria Constantinescu şi Maria Bălescu Neaţă

INFLUENŢA *p*H-ULUI ASUPRA PROCESULUI ANODIC DE DEGAJARE A OXIGENULUI PE GRAFIT

Electroliza implică adesea ca proces anodic degajarea oxigenului sub formă de oxigen liber sau formarea de oxizi pe electrozi.

Pe anozii de grafit, degajarea oxigenului este un proces nedorit deoarece are loc oxidarea grafitului la CO_2. Acest fapt are două consecinţe: pe de o parte, distrugerea rapidă a anozilor, iar pe de altă parte, impurificarea produselor de electroliză cu CO_2.

Mecanismul degajării oxigenului pe grafit nu este pe deplin elucidat. Din diversele ipoteze existente [1,2], pentru explicarea procesului rezultă că acesta este un fenomen complex, care decurge în mai multe stadii.

Primul stadiu corespunde descărcării ionilor hidroxil, cu formarea radicalilor OH adsorbiţi (reacţia 1) sau a oxigenului atomic adsorbit (reacţia 2):

$$C + OH^- \rightarrow C(OH)_{ads} + e \quad (1)$$

$$C + OH^- \rightarrow C(O)_{ads} + H^+ + 2e \quad (2)$$

Se ştie că gradul de acoperire a suprafeţei electrodului cu speciile adsorbite este în funcţie de supratensiune, conform izotermei:

$$\theta = \theta_e + \frac{nF}{r}\eta \quad (3)$$

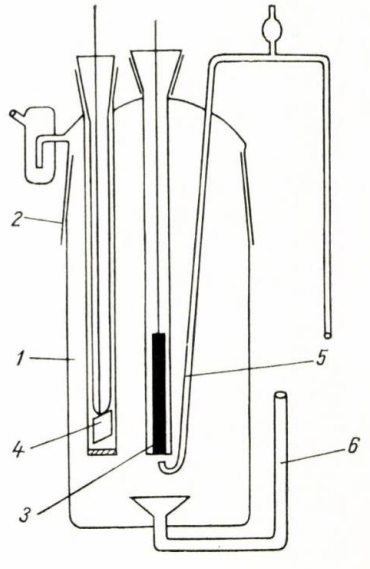


Fig. 1. Construcţia celulei de electroliză:
1 — corpul celulei; *2* — capacul celulei; *3* — electrod de lucru; *4* — contraelectrod (Pt); *5* — sifon electrolitic; *6* — barbotare azot.

unde:

θ este gradul de acoperire la supratensiunea η;

θ_e — gradul de acoperire la potenţialul de echilibru;

r — coeficient dat de: $E = E_0 - r\theta$, ecuaţie referitoare la dependenţa energiei de legătură a oxigenului adsorbit, E, de gradul de acoperire θ.

Din ecuaţia (3) rezultă că nivelul energetic al speciei adsorbite este determinat de supratensiunea η. La rîndul său, supratensiunea este legată de potenţialul dinamic φ, de potenţialul reversibil standard, φ_e°, şi de concentraţia ionilor OH^-, deci de *p*H [2,5], prin relaţia:

$$\eta = \varphi - \varphi_e^\circ + \frac{RT}{F} - \ln C_{OH^-} \quad (4)$$

Pe de altă parte, creşterea potenţialului duce la creşterea gradului de acoperire a suprafeţei (ecuaţia 3), şi ca rezultat se slăbeşte legătura oxigen-carbon, respectiv OH—carbon, şi este favorizată reacţia de desorbţie.

Deci, stadiul următor corespunde eliminării oxigenului atomic adsorbit sau a OH_{ads}. Acest proces poate decurge în trei direcţii:

— formarea oxigenului molecular, O_2;

— formarea CO;

— formarea CO_2.

Practic are loc formarea tuturor acestor produse, dar în cantităţi diferite, în funcţie de domeniul de potenţial în care se lucrează.

La potenţiale mai puţin electropozitive este favorizat procesul de formare a CO_2, apoi, cu creşterea potenţialului spre valori electropozitive, urmează formarea CO şi O_2.

Procesul de desorbţie cu formare de CO_2 decurge în două moduri: chimic şi electrochimic [3,4]:

— chimic: $2\,C(O)_{ads} \rightarrow C + CO_2$; (5)

— electrochimic: $C(OH)_{ads} + OH^- \rightarrow C(OH)_{2ads} + e \rightarrow$

$$\rightarrow CO_2 + 2H^+ + 3e; \quad (6)$$

sau:

$$C(O)_{ads} + OH^- \rightarrow CO_2 + H^+ + 2e \quad (7)$$

În această lucrare se prezintă influenţa *p*H-ului electrolitului asupra procesului de degajare anodică a oxigenului pe electrod de grafit.

Partea experimentală

Determinările au fost efectuate într-o celulă din sticlă Jena, cu despărţirea spaţiului catodic de cel anodic (fig. 1). Drept catod s-a utilizat o plăcuţă de

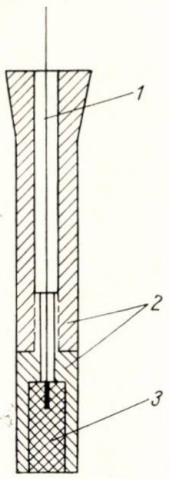


Fig. 2. Prinderea electrodului de lucru:
1 — tijă de fier (contact electric); *2* — corpuri filetate din teflon; *3* — cilindru din grafit (electrod de lucru).

Pt lucios, cu suprafața de 1 cm^2. Ca anod (electrod de studiat) s-a folosit un cilindru din grafit spectral, fixat într-un suport de teflon, astfel încît suprafața de lucru să formeze baza cilindrului (o,8 cm^2) (fig. 2). Contactul electric la electrodul de lucru s-a realizat prin înșurubarea unei tije de fier argintată.

Ca electroliți s-au folosit soluții cu $pH = 1—12$ (amestec de NaOH și H_2SO_4). Valorile *p*H-ului au fost determinate experimental cu ajutorul unui *p*H-metru tip M.V.-11.

S-au trasat curbe de polarizare în montaj potențiometric. Variația tensiunii la bornele celulei s-a realizat cu ajutorul unui polarograf LP 55, tip Heyrowsky, iar curentul s-a măsurat la un microampermetru. Variația tensiunii s-a făcut în trepte de 0,2 V, la diferiți timpi: 0,5, 1,2 min. Variația potențialului electrodului de grafit s-a determinat cu ajutorul unui voltmetru electronic tip URV 1. Ca electrod de comparație s-a folosit electrodul de calomel saturat. Suprafața de lucru a anodului a fost lustruită cu șmirghel foarte fin, apoi pretratată prin fierbere repetată în HCl concentrat pînă la completa decolorare a acestuia, după care s-a efectuat fierberea în apă bidistilată pînă la dispariția ionilor Cl^-.

Fiecare curbă de polarizare a fost înregistrată pe alt electrod. Înaintea fiecărei măsurători s-a barbotat prin celulă azot purificat, timp de 3 ore. Purificarea s-a efectuat prin trecerea succesivă a azotului prin acid sulfuric concentrat, hidroxid de sodiu granule, șpan de cupru încălzit la 450°C, silicagel și vată de sticlă.

Temperatura de lucru a fost 23°C.

Rezultatele experimentale

Din datele experimentale obținute rezultă că în domeniul de potențiale coborîte ($\varphi < 1$ V) nu se observă o influență sesizabilă a *p*H-ului asupra aspectului curbelor de polarizare (fig. 3).

Se consideră că în această etapă are loc primul stadiu al procesului, descris la (1) și (2).

În domeniul potențialelor mai mari (1,2—1,8 V), s-a găsit o dependență curent-potențial semilogaritmică, conform ecuației Tafel, cu o pantă $b = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lg I}$ mare (200—250 mV), (fig. 4). În același domeniu se observă o variație a potențialului de electrod cu *p*H-ul soluției în medie de aproximativ 55—65 mV pentru o unitate de *p*H (la aceeași densitate de curent) (fig. 5).

Valoarea mare a pantei curbelor semilogaritmice, precum și faptul că valorile experimentale ale raportului $\frac{\Delta \varphi}{\Delta\ pH}$ se apropie de valoarea teoretică (—59 mV) duc la concluzia că nici descărcarea ionilor OH^- (ecuațiile 1 și 2) și nici reacția electrochimică de desorbție (ecuațiile 6 sau 7) nu pot fi considerate ca etape lente ale procesului [3].

Natura fenomenelor care au loc la degajarea oxigenului pe anozi de grafit este condiționată de particularitățile structurale ale grafitului. Aceasta se caracterizează printr-o structură compactă, avînd o rețea cristalină dispusă în fețe paralele. Centrii activi ai grafitului pot fi atomii periferici ai rețelei sau atomii grupelor laterale, legați numai cu 1 sau 2 atomi de carbon (6). Este posibil ca procesul de formare a CO_2 să aibă loc prin descărcarea ionilor OH^-, și apoi adsorbția radicalilor OH numai pe centri activi ai rețelei grafitului, centri care conțin oxigen activ electrochimic, ușurată de formarea unor oxizi de suprafață care ulterior se descompun:

$$\rangle C(O) + 2\ OH^- \rightleftarrows \rangle C(O)\ (OH)_2 + 2\ e \qquad (8)$$

$$\rangle C(O)\ (OH)_2 \rightleftarrows \rangle CO_2 + H_2O \qquad (9)$$

Ecuația (8) corespunde echilibrului între oxigenul adsorbit în primul stadiu (ecuația 2) și ionii OH^-

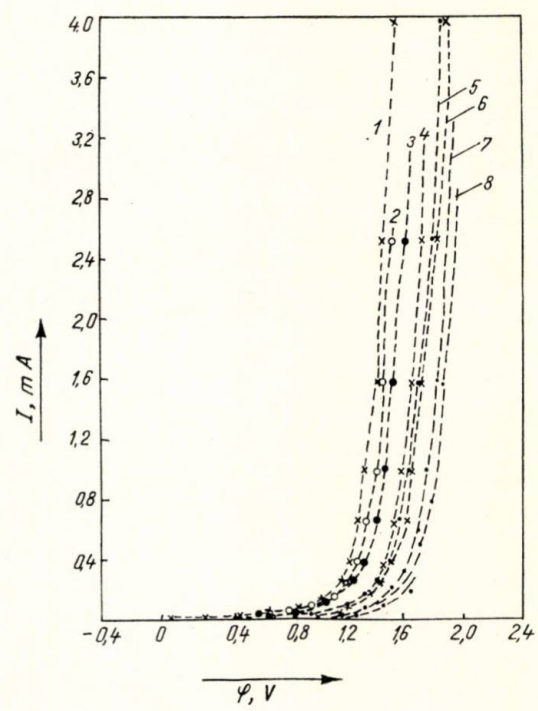


Fig. 3. Curbe de polarizare în coordonate φ — I în funcție de *p*H-ul soluției:
1 — 3,6; *2* — 4,1; *3* — 5,4; *4* — 5,9; *5* — 7,2; *6* — 9,1; *7* — 10,4; *8* — 11,3. Timp de înregistrare 2 min.

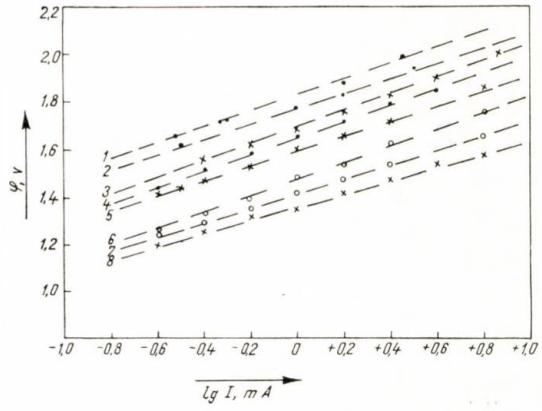


Fig. 4. Pante Tafel la diverse *p*H-uri ale soluției: *1* — 3,6; *2* — 4,1 *3*; — 5,4; *4* — 5,9; *5* — 7,2; *6* — 9,1; *7* — 10,4; *8* — 11,3. Timp de înregistrare 2 min.

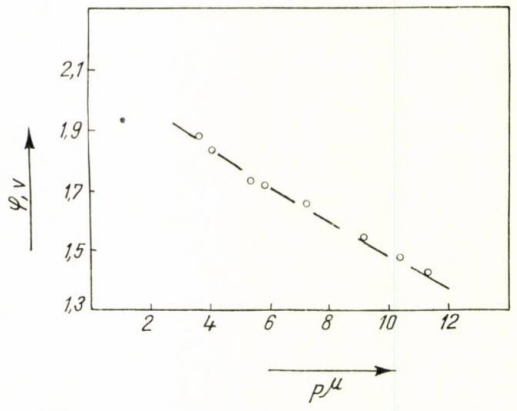


Fig. 5. Variația potențialului de electrod cu *p*H-ul soluției (intensitatea anodică de curent I = 1,2 mA).

aflați în soluție, fapt explicat de valoarea experimentală obținută pentru raportul $\Delta\varphi / \Delta p$H apropiată de valoarea teoretică.

Ecuația (9) corespunde descompunerii lente a oxizilor de suprafață cu formare de CO_2, etapă ce se presupune a fi treapta determinantă de viteză, avînd în vedere valoarea mare a pantei curbelor semilogaritmice, φ — lg I [3].

Concluzii

Studiul degajării oxigenului pe electrodul de grafit arată că acest fenomen este condiționat de *p*H-ul soluției și de particularitățile structurale ale grafitului.

Procesul este favorizat de potențiale anodice mari și de valori mari ale *p*H-ului.

Bibliografie

1. Cristalik, L. I. În: J. Fiz. him., **34**, 1960, p. 117.
2. Bardina, N. G. și Cristalik, L. I. În: Electrochimia, nr. 2, 1966, p. 216.
3. Bardina, N. G. și Cristalik., L. I. În: Electrochimia, nr. 3, 1966, p. 334.
4. Cristalik, L. I. și Rotenberg, Z. A., În: Electrochimia nr. 2, 1966, p. 351.
5. Cabanov, G. N. și Milova, N. G. În: Electrochimia, nr. 6, 1970, p. 73.
6. Fialcov, A. S. și Baver, A. I. În: Usp. himii, nr. 34, 1965, p. 132

Expoziția internațională de biochimie „IEB-73"

organizată cu ocazia celui de al IX-lea congres internațional de biochimie

Între 1 și 7 iulie 1973 va avea loc la Stockholm (Suedia) sub auspiciile Uniunii Internaționale de Biochimie — IUB al IX-lea Congres internațional de biochimie, organizat de Comitetul Național de Biochimie al Academiei Regale de Științe din Suedia. Continuînd tradiția adoptată la congresele precedente, în perioada 2—7 iulie 1973 se va organiza o expoziție internațională de biochimie, care să ofere participanților o documentație cît mai completă asupra progreselor realizate în ultimii ani în domeniul biochimiei, sub aspectul cercetării fundamentale, al construcției de aparate și al produselor biochimice. În programul congresului sînt prevăzute patru conferințe plenare, comunicări în cadrul celor nouă secții de specialitate și patru colocvii. Temele principale ce urmează a fi discutate în cadrul secțiilor sînt: metodele de separare a macromoleculelor, structura și funcția proteinelor, biosinteza acizilor nucleici și a proteinelor, bioenergetica, biochimia membranelor, imunochimia, funcțiile metabolice ale oxigenazelor, reglarea metabolismului intermediarilor, biochimia lipidelor. În cadrul colocviilor vor fi dezbătute probleme legate de biochimia matricei extracelulare, evoluția moleculară, biochimia transmisiilor sinaptice, polipeptidele cu proprietăți hormonale, toxice sau antibiotice.

Al. Dănescu şi M. Marinescu

DETERMINAREA VALORILOR MAXIME ALE DENSITĂŢII CURENTULUI DE SATURAŢIE ÎN FLĂCĂRI

Metodele pentru determinarea experimentală a conductivităţii electrice a flăcărilor se clasifică în două grupe: prima cuprinde procedeele care necesită introducerea unor sonde sau electrozi în flacără, asupra cărora se aplică o diferenţă de potenţial, iar alta, care permite efectuarea acestor măsurători fără perturbarea ei. Indiferent de metoda utilizată, dezavantajul lor constă în dependenţa rezultatelor de o serie de caracteristici particulare, care ţin de construcţia arzătorului experimental şi de tehnica utilizată.

Un pas înainte privind efectuarea cu precizie sporită a acestor măsurători se poate face prin aplicarea metodei curentului de saturaţie [1, 2], care permite determinarea vitezei maxime de producere a sarcinilor electrice într-o flacără. La prima vedere, obţinerea unor rezultate corecte este legată de aplicarea unui cîmp electric de o intensitate cît mai ridicată asupra flăcării. Evident, se pune întrebarea: care este valoarea maximă a densităţii de curent care poate fi obţinută într-o flacără şi care sînt parametrii de care ea depinde? Răspunsul la această întrebare este diferit în funcţie de faptul dacă ne referim la zona de reacţie sau la exteriorul ei.

Producţia de ioni este limitată la zona de reacţie, concentraţia lor depăşind valorile stabilite prin ecuaţiile de echilibru termodinamic. O serie de aplicaţii practice, legate de existenţa acestui surplus de concentraţie, au determinat găsirea unor căi şi metode pentru mărirea ei, care în principal sînt următoarele:

— introducerea unor elemente chimice cu potenţial scăzut de ionizare;

— intensificarea proceselor de chimiionizare primară;

— disiparea energiei electrice în flacără, aplicînd un cîmp electric capabil să producă o ionizare suplimentară.

Referitor la cea de-a treia metodă, o serie de lucrări mai vechi, datînd încă din anul 1929, începînd cu cele ale lui Haber [3] şi Malinovski [4], au atras atenţia asupra influenţei cîmpului electric asupra flăcărilor; s-a ajuns astfel la unele aplicaţii interesante legate de stabilizarea flăcărilor la arzătoare, micşorarea lungimii de amestec la flăcările difuzive sau o lărgire a limitelor de inflamabilitate pentru flăcările de preamestec.

În fenomenele care privesc procesele de transport ionic, forţa totală care acţionează în unitatea de volum reprezintă tocmai suma forţelor care acţionează între ioni, atîta timp cît ei nu capătă, sub acţiunea cîmpului electric, o mişcare accelerată (aceasta poate avea loc deoarece întreaga energie primită de la cîmpul electric în intervalul dintre două ciocniri este pierdută prin ciocnire):

unde:

$$F = eE(n_+ - n_-) \tag{1}$$

e reprezintă sarcina electronului;
E — intensitatea cîmpului electric;
n_+, n_- — densităţile de particule.

Existenţa unei diferenţe de potenţial determină în flacără o orientare a deplasării sarcinilor electrice libere, ceea ce duce la apariţia unor densităţi de curent:

$$J_+ = en_+\mu_+E \quad \text{şi} \quad J_- = en_-\mu_-E \tag{2}$$

în care μ_+ şi μ_- sînt mobilităţile corespunzătoare ionilor pozitiv respectiv electronilor.

Densitatea de curent poate fi limitată de doi factori: unul se referă la numărul limitat de ioni pe care îi poate produce flacăra, iar celălalt depinde de intensitatea cîmpului electric aplicat, astfel încît ionii să nu primească o energie suficientă de a produce o ionizare secundară prin ciocnire cu celelalte particule.

Forţele care acţionează între ioni, în cazul unei stări staţionare a gazului, se transformă în presiune, dependenţa dintre presiunea creată şi densitatea de ioni fiind dată de expresia [5]:

$$p = \frac{J_\pm d}{\mu_\pm} \tag{3}$$

d fiind distanţa dintre electrozi.

Dacă gazul poate să curgă, în el ia naştere o circulaţie cu viteza corespunzătoare valorii presiunii dată de relaţia (3):

$$w_\pm = \left(\frac{J_\pm d}{\mu_\pm \rho}\right)^{1/2} \tag{4}$$

fiind ρ densitatea gazului.

Cîmpul electric E, creat în interiorul unui spaţiu care conţine sarcini electrice libere, este neuniform, variaţia lui pe direcţia normală fiind dată de ecuaţia Gauss:

$$\text{div } E = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = 4\pi e(n_+ - n_-) \tag{5}$$

Soluţia acestei ecuaţii arată că mărirea intensităţii cîmpului electric duce la o creştere progresivă

a diferenței dintre concentrațiile sarcinilor pozitive și negative.

Dezvoltarea, în continuare, a teoriei curentului de saturație are la bază un model fizic, care constă din considerarea gazului de studiu plasat între doi electrozi plani și paraleli, asupra cărora se aplică o diferență de potențial. Valoarea densității acestui curent este diferită pentru cazul plasării electrozilor în zona de reacție sau în afara ei.

Densitatea curentului de saturație în interiorul zonei de reacție

În interiorul zonei de reacție, cu grosimea x_0, există un proces de formare a ionilor concomitent cu recombinarea lor, care se poate exprima prin relația: $P - \alpha_r n_+ n_-$ (P reprezintă viteza de producere a sarcinilor, iar α_r-coeficientul de recombinare). Ținînd seamă că viteza de formare a purtătorilor de sarcină se referă la reacțiile secundare de ionizare din zona de reacție, ea este proporțională cu produsul densităților sarcinilor electrice de semne contrare $K' n_+ n_-$, astfel că, neglijînd procesele de difuziune și acceptînd valori apropiate ale densităților ionilor pozitivi și negativi, numărul ionilor generați în această zonă este:

$$P = Kn^2 \quad \text{sau} \quad n = \left(\frac{P}{K}\right)^{1/2} \tag{6}$$

Aplicarea unui cîmp electric de o intensitate redusă, care să nu influențeze expresia vitezei de producere a sarcinilor P, nu duce la modificarea expresiei ecuației G a u s s [5]:

$$\frac{dE}{dx} = 4\pi e (n_+ - n_-) = 0 \tag{7}$$

de unde rezultă concluzia constantei intensității cîmpului electric E în zonă.

Căderea de potențial în flacără devine:

$$U = \int_0^x E \, dx = Ex \tag{8}$$

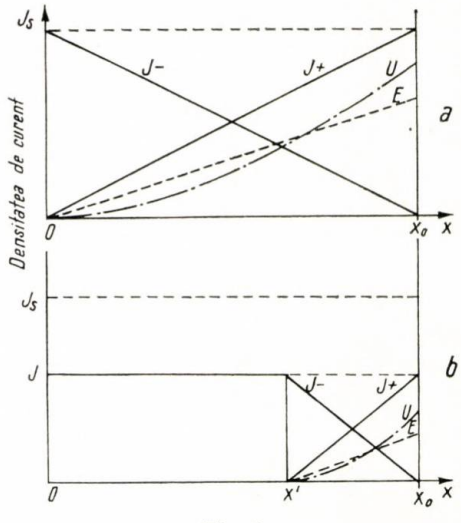


Fig. 1.

iar densitatea totală de curent $J = J_+ + J_- = enE(\mu_+ + \mu_-)$, prin introducerea relațiilor (6) și (8), devine:

$$J = e\,(\mu_+ + \mu_-)\left(\frac{P}{K}\right)^{1/2}\frac{U}{x} \tag{9}$$

Identificarea acestei expresii cu legea lui Ohm, aplicată pentru porțiunea de circuit pe care o reprezintă zona de reacție, duce la găsirea expresiei rezistenței specifice a flăcării $\left(\frac{K}{P}\right)^{1/2}\frac{1}{e(\mu_+ + \mu_-)}$ sau, ținînd seamă că mobilitatea electronilor μ_- este mult mai mare decît cea corespunzătoare ionilor pozitivi, $\left(\frac{K}{P}\right)^{1/2}\frac{1}{e\mu_-}$. Valoarea minimă a ei corespunde zonei de reacție, unde viteza de producere a sarcinilor P este maximă.

Aplicarea unui cîmp electric asupra acestei zone duce la o deplasare a sarcinilor electrice libere, variația densității de curent corespunzătoare fiind egală cu viteza de producere a lor:

$$\frac{dJ_+}{dx} = P_+ e \text{ și } \frac{dJ_-}{dx} = P_- e \tag{10}$$

Densitatea de curent a sarcinilor crește liniar cu distanța, ajungînd la valoarea maximă, corespunzătoare saturației, pentru o distanță x egală cu grosimea zonei de reacție x_0:

$$J_s = P\,e\,x_0 \tag{11}$$

Reprezentarea grafică a densității de curent din zonă se face în figura 1 a, valorile densităților de curent corespunzătoare ionilor pozitivi și negativi avînd expresiile:

$$\begin{aligned} J_+ &= P\,e\,x \\ J_- &= P\,e\,(x_0 - x) \end{aligned} \tag{12}$$

Densitățile de curent mai prezintă relațiile de calcul (2), astfel că egalarea acestora cu cele din ecuațiile (12), duce la găsirea densităților de sarcini:

$$n_+ = \frac{Px}{\mu_+ E} \text{ și } n_- = \frac{P(x_0 - x)}{\mu_- E} \tag{13}$$

Cu ajutorul acestor relații de calcul pentru densitățile de sarcini, ecuația Gauss devine:

$$\frac{dE}{dx} = 4\pi e \frac{P}{E}\left(\frac{x}{\mu_+} - \frac{x_0 - x}{\mu_-}\right)$$

sau după integrare:

$$E^2 = E_0^2 + 4\,\pi\,e\,P\left(\frac{x^2}{\mu_+} - \frac{2x_0 x - x^2}{\mu_-}\right)$$

Considerînd variația de la zero a intensității cîmpului electric E și prin neglijarea termenului doi din paranteză (determinată de apariția mobilității electronilor la numitor), se obține dependența analitică a intensității cîmpului electric de distanță:

$$E^2 = 4\,\pi\,e\,P\frac{x^2}{\mu_+} \text{ sau } E = 2\,x\left(\frac{\pi\,e\,P}{\mu_+}\right)^{1/2} \tag{14}$$

Căderea de potențial în zonă devine:

$$U = \int_0^x E \, \mathrm{d}x = \left(\frac{\pi \, e \, P}{\mu_+} \right)^{1/2} x^2 \qquad (15)$$

Reprezentarea grafică a dependenței intensității cîmpului electric și a căderii de potențial în funcție de distanță se face în figura 1 a.

Căderea maximă de potențial în zona de reacție, capabilă să provoace o densitate de curent la suturație, este:

$$U_{r\,\max} = \left(\frac{\pi \, e \, P}{\mu_+} \right)^{1/2} x_0^2 \qquad (16)$$

Potențialul necesar a se aplica electrozilor se obține prin însumarea căderii de tensiune în zona de reacție cu valoarea corespunzătoare suprafețelor de contact dintre electrozi și flacără ($U_{\text{anod}} + U_{\text{catod}}$), orice mărire a tensiunii aplicate ducînd la mărirea sumei $U_a + U_c$, datorită fenomenelor de polarizare electrică.

Aplicarea unei valori insuficiente pentru căderea de potențial duce la o orientare parțială a sarcinilor electrice libere. În apropierea sfîrșitului zonei de reacție, densitatea electronilor este în orice caz redusă (relația 13), atît datorită micșorării numărătorului expresiei de calcul al densității, cît și prin apariția mobilității electronilor la numitor. Într-un astfel de caz, zona de reacție se poate considera a fi formată din două porțiuni (fig. 1 b): una în care concentrația electronilor este relativ ridicată pentru $0 < x < x'$ și alta în care concentrația lor devine nulă $x_0 > x > x'$ — deci și procesul de recombinare. Aplicînd pentru această ultimă situație ecuațiile (12), se poate obține distanța limită x':

$$x' = x_0 \left(1 - \frac{J}{J_s} \right) \qquad (17)$$

În regiunea pentru care $0 < x < x'$ cîmpul electric este complet atenuat, la limită fiind considerat nul, densitățile electrice pozitive fiind egale cu cele ale electronilor.

Pentru regiunea în care $x' < x < x_0$, expresiile de calcul al cîmpului electric și al căderii de potențial sînt identice cu relațile (14) și (15), în care x se înlocuiește cu $x_0 - x'$, deci:

$$E = 2 \, (x_0 - x') \left(\frac{\pi e P}{\mu_+} \right)^{1/2}$$

$$U = \left(\frac{\pi e P}{\mu_+} \right)^{1/2} (x_0 - x')^2 \qquad (18)$$

Iată, deci, că dreapta care reprezintă variația densității de curent corespunzătoare, de exemplu, sarcinilor negative J_-, are o înclinare variabilă în funcție de valoarea diferenței de potențial aplicat; pentru o diferență nulă de potențial, ea are o înclinare de 90°, iar pentru cazul atingerii densității maxime de curent J_s, arc $\mathrm{tg} \dfrac{J_s}{x_0}$.

Valoarea densității maxime de curent în exteriorul zonei de reacție

În avalul zonei de reacție, procesul de producere a sarcinilor încetează, avînd loc numai recombinarea lor. Densitatea de curent corespunzătoare purtătorilor pozitivi și negativi de sarcină este egală și are expresia:

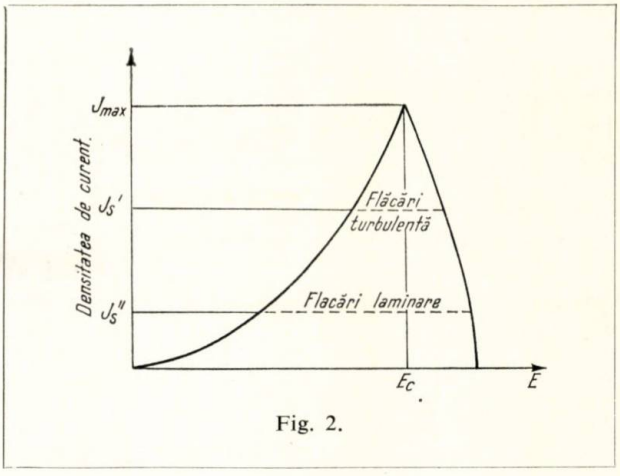


Fig. 2.

$$J = en\mu E \qquad (19)$$

prin substituirea densității sarcinilor în ecuația Gauss se obține:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = 4\pi \frac{J}{\mu E}$$

sau prin integrare:

$$E^2 = E_0^2 + \frac{8 \pi J x}{\mu} \qquad (20)$$

Diferența de potențial devine:

$$U = \int_0^x E \, \mathrm{d}x = \frac{\mu}{12 \pi J} \left[\left(E_0^2 + \frac{8 \pi J x}{\mu} \right)^{3/2} - E_0^3 \right] \qquad (21)$$

Dacă se pune și aici condiția $E_0 = 0$, tensiunea aplicată reprezintă o variație cu puterea a treia a intensității cîmpului electric E, în timp ce pentru zona de reacție această creștere era liniară (relațiile 14 și 15).

Creșterea intensității cîmpului electric E, care, conform relației (20), duce la mărirea densității de curent J, poate avea loc numai pînă la valoarea corespunzătoare cîmpului care induce ionilor o energie capabilă să producă o ionizare suplimentară prin ciocnire (E_c pentru aer are valoarea de circa $30\,000 \dfrac{V}{\mathrm{cm}}$); deci: valoarea maximă a densității de curent este:

$$J_{max} = \frac{E_c^2 \, \mu}{8 \pi d} \qquad (22)$$

în care d reprezintă distanța dintre electrozi.

Reprezentarea grafică a densității de curent J, în funcție de intensitatea cîmpului electric E, cuprinsă între 0 și E_c, se prezintă ca în figura 2. Peste valoarea-limită E_c densitatea de curent scade, ca urmare a formării unor ioni suplimentari.

Valoarea maximă a densității de curent dată de relația (22) se poate mări fie prin acționarea asupra distanței dintre electrozi, în sensul scăderii ei, fie

prin mărirea mobilității. Micșorarea distanței dintre electrozi nu se poate face sub o anumită limită d_{lim} determinată de introducerea unei „răciri" pronunțate a gazelor de către sondă, prin efect de conducție termică. La rîndul ei, mobilitatea se poate mări prin introducerea în flacără a unui element chimic cu potențial scăzut de ionizare, ca urmare a procesului de transfer de sarcină electrică de la ionul de hidroniu.

Aplicînd relația de calcul (22), pentru ionul pozitiv de hidroniu, care prezintă cea mai mare concentrație la sfîrșitul zonei de reacție [1], se obține o densitate de curent $J_{\max} \simeq 0{,}21 \frac{mA}{\text{cm}^2}$, valoare cu mult mai mare decît mărimea densității de curent la saturație, pentru o flacără laminară $\left(\text{de circa } 30 \frac{\mu A}{\text{cm}^2}\right)$, calculată cu relația (11). În cazul flăcărilor turbulente, această valoare poate fi mărită datorită turbulenței, fapt care produce o „încreștire" a zonei de reacție (fig. 2).

Determinarea experimentală a curentului de saturație se face folosind, cel mai adesea, electrozi din platină, care, din necesitatea micșorării perturbațiilor provocate, trebuie să aibă dimensiuni transversale cît mai mici. Din acest motiv, electrozii nu pot fi prevăzuți cu circuit de răcire, măsurarea densității de curent făcîndu-se în regim de incandescență a electrozilor. Densitatea curentului înregistrat devine astfel mai mare decît valoarea corespunzătoare sarcinilor electrice din flacără, cu mărimea densității emisiei termoelectronice J_{te}:

$$J_{\text{mas}} = J_{fl} + J_{te} \tag{23}$$

Valoarea-limită a densității de curent termoelectronic este dată de ecuația Richardson-Dushman [6] și are expresia:

$$J_{te} = A\,(1 - r)\; T^2 \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) \tag{24}$$

în care:

A este o constantă cu expresia $\frac{4\pi emk^2}{h^3} = 160.10^4 \frac{A}{\text{m}^2 \cdot {}^0K^2}$:

r — coeficient de reflecție al electronilor;
T — temperatura absolută a sondei;
$e\varphi$ — lucrul de ieșire a electronilor din sondă;
k — constanta lui Boltzmann;
h — constanta lui Planck.

Neglijînd coeficientul de reflecție r al electronilor, valoarea maximă a densității de curent în emisia termoelectronică pentru temperatura de 2000° K la platină, care are lucrul de ieșire a electronilor de 5,4 eV, este $J_{te} = 20 \frac{\mu A}{\text{m}^2}$. Comparativ cu densitatea curentului de saturație din zona de reacție, la flăcările laminare de circa $30 \frac{\mu A}{\text{cm}^2}$, valoarea densității curentului de termoemisie este de 10^4 ori mai mică, astfel încît efectul este complet neglijabil.

Concluzii

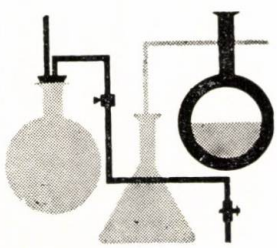
Determinarea expresiilor teoretice de calcul, pentru densitatea curentului de saturație, permite găsirea valorii maxime pe care o pot avea conductivitatea electrică a unei flăcări și forma de variație a ei în funcție de distanța față de arzător. S-a arătat că factorii care limitează densitatea de curent, sînt de două categorii: unii dependenți de natura amestecului combustibil prin viteza de producere a purtătorilor de sarcină în zona de reacție și alții independenți de natura amestecului, referitori la procesul de formare a ionilor secundari prin ciocnire.

Dependența valorii curentului de saturație de viteza producerii sarcinilor electrice arată o strînsă legătură a lui de parametrii cinetici ai arderii, deschizîndu-se astfel perspectiva determinării indirecte a lor, prin folosirea unor metode electrice.

Considerînd că în punctul de tranziție între zona de reacție și regiunea gazelor de ardere, trecerea de la densitatea curentului de saturație la valoarea maximă nu se face brusc, la limită, aceste densități se pot considera egale. Din egalitatea lor rezultă expresia vitezei de producere a sarcinilor $P = \frac{E_c^2 \mu}{8\pi eU}$ (în care U este potențialul aplicat). Înlocuind parametrii corespunzători, referitor la o flacără CH_4-aer pentru o distanță între electrozi de 5 mm, rezultă valoarea $2{,}7 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{m}^3\text{s}}$, foarte apropiată de datele existente în literatură, determinate prin alte căi.

Bibliografie

1. Peeters, J. Vinckier, C. și van Tiggelen, A. În: Oxidation and Combustion Revs, **4**, 1969.
2. Dănescu, A. și Marinescu, M. Bul. Institutului Politehnic — București, 1971 (lucrarea în curs de apariție).
3. Haber, F. În: Akad. Wiss. Phys. Math. **11**, 1929.
4. Malinovski, A. E. În: J. Che., Phys. **21**, 1929.
5. Payne, K. G. și Weinberg, F. J. Eighth Symposiun (International) on Combustion, Baltimore, 1962.
6. Brătescu, G. Fizica plasmei, E D P. București, 1970.



I. Curievici, D. Peretz şi A. Segal

UN NOU AGENT TERMIC IN INSTALAŢIILE INDUSTRIALE. PROPRIETĂŢI GAZO — ŞI TERMODINAMICE. DOMENII DE UTILIZARE

În ultimii ani, un nou agent termic a intrat în atenţia specialiştilor, şi anume suspensiile de particule solide în gaz. Cercetările întreprinse au dus la concluzia că folosirea suspensiilor gaz-solid ca purtători de căldură este raţională deoarece:

— coeficienţii de trecere a căldurii între suspensiile gaz-solid în mişcare şi pereţii schimbătoarelor sînt mult mai mari decît cei care se pot realiza la aceeaşi viteză liniară folosind un gaz pur;

— în funcţie de concentraţia în solid a amestecului, capacitatea calorică a suspensiilor gaz-solid poate fi de zeci de ori mai mare decît a gazului pur, deci suspensiile pot transmite cantităţi de căldură considerabil mai mari, la aceleaşi debite de gaz;

— alegînd convenabil gazul purtător şi solidul, suspensiile gaz-solid pot fi folosite ca agenţi termici într-o gamă foarte largă de temperaturi, de la cele mai joase şi pînă la temperaturi înalte.

Atenţia acordată de cercetători acestui purtător de căldură a fost puternic stimulată prin deschiderea unor perspective aplicative în cîteva sectoare de avangardă ale tehnicii contemporane. Astfel, încă din anul 1959, firma americană The Babcock and Wilcox Company [1] a întrevăzut posibilitatea utilizării suspensiilor gaz-solid ca agent de răcire a reactoarelor nucleari. Cercetările în această direcţie, cît şi în direcţia altor aplicaţii industriale ale suspensiilor amintite s-au extins apoi repede în S.U.A., U.R.S.S., Anglia, R. F. a Germaniei etc. În România, există o preocupare constantă în acest domeniu, prin studiile întreprinse în cadrul Centrului de cercetări tehnice şi fizice — Iaşi [2,3,4].

Posibilitatea folosirii suspensiilor de materiale solide în gaze ca purtători de căldură a fost sesizată pentru prima dată în lucrarea fundamentală a lui Farbar şi Morley [5], care au studiat valorile coeficienţilor de trecere a căldurii (globali) pentru o suspensie de aluminosilicat în aer, cu dimensiuni ale particulelor cuprinse între 1 şi 200 μ. O serie de studii ulterioare au arătat că folosirea în industrie a suspensiilor gaz-solid cu dimensiuni micronice ale particulelor, cu sau fără promotori de turbulenţă, este avantajoasă, deoarece permite o reducere importantă a puterii de pompare şi realizarea unor instalaţii mai compacte.

Studiile ample întreprinse în ultimii 15 ani au permis în bună măsură clarificarea tabloului mecanismului de transfer de căldură în acest caz, mecanism care este complicat datorită prezenţei particulelor şi a interacţiunilor dintre ele.

Cu toate acestea, tratarea analitică a fenomenului în discuţie este departe de a fi rezolvată. Dificultatea majoră o constituie însăşi complexitatea fenomenului, încît un model fizic al procesului fie că este prea departe de realitate, fie că este deosebit de greu de transcris în ecuaţii matematice rezolvabile. O primă tratare analitică a fenomenului se datoreşte lui Tien [6], care în baza unui model simplificat şi presupunînd încărcări mici şi o distribuţie uniformă a particulelor prezintă ecuaţii care descriu cîmpul de temperatură, însă concordanţa cu datele experimentale nu este suficient de bună. Încercînd extinderea acestui model şi pentru încărcări mai mari, Depew [9] obţine rezultate care contravin experienţelor. Se menţionează în această direcţie şi studiile mai recent întreprinse de către Nang-Cheng-Chu şi Depew [8] sau de Gorbis [7], în care chiar cu modele fizice mai perfecţionate, încă nu se obţin rezultate satisfăcătoare.

După cum au arătat unii cercetători, transferul de căldură se intensifică în cazul suspensiilor, datorită a două efecte simultane ale particulelor solide. În primul rînd, substanţa solidă măreşte capacitatea calorică a mediului în curgere, în conformitate cu relaţia:

$$C_s = C_g \frac{1 + \delta r}{1 + r} \tag{1}$$

unde:

C_s este căldura specifică a suspensiei;
C_g — căldura specifică pentru gazul pur;
C_p — căldura specifică pentru particule;
δ — $\frac{C_p}{C_g}$;
r — încărcarea definită prin raportul:

$$r = \frac{\text{debitul masic de solid}}{\text{debitul masic de gaz}} \tag{2}$$

Efectul se traduce prin mărirea gradientului de temperatură la perete şi, deci, contribuie la intensificarea schimbului de căldură.

În al doilea rînd, curgerea fazei gazoase este perturbată prin prezenţa particulelor, ceea ce implică modificarea favorabilă a profilului vitezelor şi, implicit, o schimbare a cîmpului de temperatură. Se pare că particulele acţionează şi asupra stratului-limită micşorîndu-i considerabil grosimea, ceea ce influenţează pozitiv trecerea căldurii. De asemenea, mişcarea şi schimbarea particulelor în apropierea peretelui produc pulsaţii turbionare în vecinătatea suprafeţei

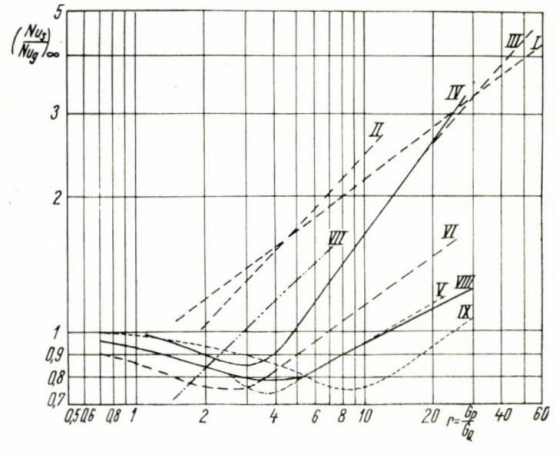


Fig. 1. Date experimentale privind transferul de căldură asimptotic după [4]:

I — aer, heliu, freon, bioxid de carbon, azot-grafit d < 5 μ [11]; *II* — bioxid de carbon-grafit d < 5 μ [1]; *III* — azot-grafit d < 10 μ [12]; *IV* — aer-grafit d < 5 μ [3]; *V* — heliu-grafit d = 65 μ [13]; *VI* — aer, azot-grafit d = 65 μ [13]; *VII* — aer-sticlă d = 30 μ [9]; *VIII* — aer, azot-grafit d = 130 μ, 180 μ, 290 μ [13]; *IX* — heliu-grafit d = 130 μ, 180 μ, 290 μ [13].

de încălzire, ceea ce intensifică, de asemenea, schimbul de căldură [7, 10].

Rezultatele experimentale obținute de diverși cercetători arată că aceste două efecte combinate tind să producă o descreștere a criteriului Nu (și implicit a coeficientului de trecere a căldurii) la încărcări mici (pînă la $r = 1{,}25 - 1{,}5$), urmată de o creștere considerabilă la încărcări mari.

Cercetările experimentale asupra suspensiilor au căutat să explice dependența coeficientului de trecere a căldurii și a căderilor de presiune de diferiți parametri specifici: încărcarea cu material solid, forma și dimensiunea particulelor, proprietățile fizice ale particulelor și ale gazului, raportul căldurilor specifice ale celor două faze, diametrul tubului, poziția tubului față de verticală, fluxul termic, temperatura, viteza etc.

Dimensiunea particulelor are un efect important asupra caracteristicilor transferului de căldură între suspensii și pereți. Astfel, coeficientul de trecere a căldurii este cu mult mai mare la particule mici (5—30 μ), decît la particule mari (200 μ), în aceleași condiții de lucru, deoarece raportul suprafață/volum este mult mai mare la particule mici, ceea ce duce la creșterea suprafeței de schimb de căldură, pe de o parte, iar, pe de altă parte, prezența unui număr mare de particule mici mărește probabilitatea interacțiunii particulă-particulă, modificîndu-se distribuția spațială a particulelor și profilul de viteze ale gazului. O analiză mai amănunțită arată că există și alte aspecte legate de dependența dintre dimensiunea particulelor și coeficientul local de trecere a căldurii, cu un efect global de intensificare a acestui transfer.

Raportul căldurilor specifice ale celor două faze este de asemenea important, după cum rezultă și din figura 1.

În fine, se pare că *criteriul Reynolds* și *temperatura* influențează relativ puțin procesul de transfer de căldură în anumite limite de concentrație și temperatură. Influența temperaturii începe să se exercite la valori pentru care schimbul de căldură prin radiație nu mai este neglijabil.

În concluzie, transferul de căldură în sistemul cu suspensii gaz-solid este influențat, în cea mai mare parte, de încărcare și natura suspensiei, și anume: *coeficientul de trecere a căldurii crește cu încărcarea (de la o anumită valoare), cu mărirea raportului căldurilor specifice și cu micșorarea dimensiunilor particulelor.*

Menționăm faptul că, în stadiul actual al cercetărilor, există o diversitate de păreri asupra modului cum factorii prezentați anterior influențează transferul de căldură, deoarece studiile întreprinse se fac în condiții de lucru diferite și, ținînd seamă de complexitatea fenomenului, este normal ca dispersia datelor experimentale să fie relativ mare.

Selecția critică a rezultatelor experimentale arată că dependența raportului criteriilor Nusselt pentru suspensii și gaz curat poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{\mathrm{Nu}_s}{\mathrm{Nu}_g} = \left(\frac{\mathrm{Nu}_s}{\mathrm{Nu}_g}\right)_\infty \psi \tag{3}$$

unde:

$$\mathrm{Nu}_s = \frac{\alpha_s D}{\lambda_s} \tag{4}$$

$$\mathrm{Nu}_g = \frac{\alpha_g D}{\lambda_g} \tag{5}$$

Indicele ∞ caracterizează valorile stabilizate, iar indicii *s*, *g* se referă la suspensii, respectiv gaz. Diverși cercetători [3,12] propun pentru funcția ψ expresia:

$$\psi = 1 + Ae^{-m\frac{x}{D}} \tag{6}$$

unde A și m sînt constante, iar x reprezintă distanța de la intrare.

Raportul $(\mathrm{Nu}_s/\mathrm{Nu}_g)_\infty$ este o funcție de încărcare. Datele experimentale din figura 2 arată o scădere a coeficientului de trecere a căldurii la intrare, față de aer curat la 85% din valoarea inițială pînă la $r = 3$. Pentru $r \geqslant 3$ se obține o creștere continuă, astfel că la aceste încărcări datele pot fi corelate cu relația:

$$\left(\frac{\mathrm{Nu}_s}{\mathrm{Nu}_g}\right)_\infty = 0{,}43\left(1 + \frac{C_s}{C_g} r\right)^{0{,}765} \tag{7}$$

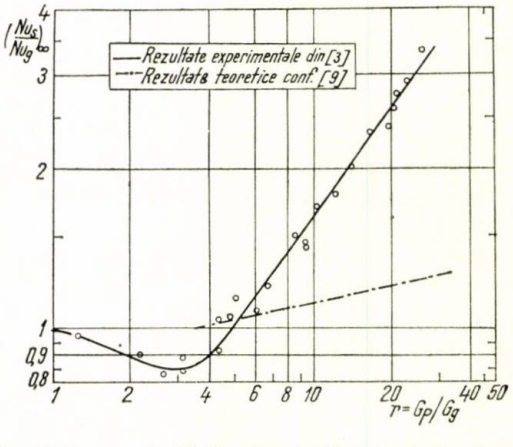


Fig. 2. Raportul $(\mathrm{Nu}/\mathrm{Nu}_s)_\infty$ în funcție de încărcare reprezentat după [3].

Valoarea globală a coeficienților de trecere a căldurii poate fi obținută prin integrare pe întreaga lungime a tubului.

În legătură cu tehnica experimentală pentru studiul transferului de căldură de la suspensii gaz-solid la pereți, se precizează că, în general, ea este asemănătoare la majoritatea cercetătorilor care s-au ocupat de această problemă [1, 2, 3, 5, 9, 11,12 etc.]. Diferențe apar în instalațiile auxiliare mai mult sau mai puțin perfecționate, schema de principiu rămînînd aceeași. În această schemă, praful folosit urmează întotdeauna un circuit închis, în timp ce gazul este pompat fie într-un circuit închis, comun cu al prafului, fie într-unul deschis. De exemplu, în figura 3 este reprezentată o instalație experimentală, realizată la Centrul de cercetări tehnice și fizice — Iași.

Aici, aerul este aspirat de o pompă de vid și măsurat cu un ajutaj Venturi *5*. Reglarea debitelor de gaz se realizează cu robinetul *15*. Din recipientul *1*, așezat pe cîntarul *4*, praful este introdus în circuit prin cădere liberă, reglarea debitului fiind asigurată de robinetul *2*. Debitul de solid se măsoară în timpul funcționării prin diferența dintre două indicații succesive ale cîntarului într-un timp determinat. Cele două faze — solidă și gazoasă — sînt amestecate în teul de amestecare *3*. Amestecul bifazic circulă în direcția ascendentă prin țeava schimbătorului *9*, după care este răcit în răcitorul tubular în două trepte cu manta de apă *10*, și apoi separat în camera de separare *11*. De aici, gazul purificat 90% trece în conducta de aspirație, iar solidele se acumulează în recipientul *12* în scopul recirculării. După camera de separare, în care este reținută cantitatea cea mai mare de particule, are loc o purificare suplimentară a gazului într-un sistem compus din multiciclonul *13* și vasul de colectare *14*.

Pierderile de particule care se înregistrează în instalația prezentată sînt foarte mici. Aceste pierderi depind desigur de calitatea sistemelor de filtrare, pot fi micșorate prin perfecționarea acestora, însă nu pot fi întru totul înlăturate. Acesta este unul din principalele motive pentru care s-au realizat instalații în care ambele faze circulă în circuit închis, de exemplu ca cea prezentată în [3] realizată la același centru de cercetări. Aici, circulația amestecului se realizează cu o suflantă Roots.

După cum se știe, intensificarea turbulenței curgerii determină o creștere apreciabilă a coeficienților de transfer termic. În consecință, se folosesc adesea în instalațiile experimentale promotori de turbulență, cum ar fi vortexurile [2].

6. Căderea de presiune Δp în cazul folosirii suspensiilor gaz-solid este, desigur, mai mare decît în cazul aerului curat. În [12], de exemplu, este indicată o dependență a raportului $\Delta p_s/\Delta p_g$ de încărcare de forma:

$$\frac{\Delta p_s}{\Delta p_g} = 1 + Br + 0{,}003\ r^2 \qquad (8)$$

unde $B = 0{,}12$ pentru o suspensie azot-grafit și $B = 0{,}15$ pentru argon-grafit.

În ceea ce privește compoziția suspensiei gaz-solid s-a folosit o mare diversitate de amestecuri

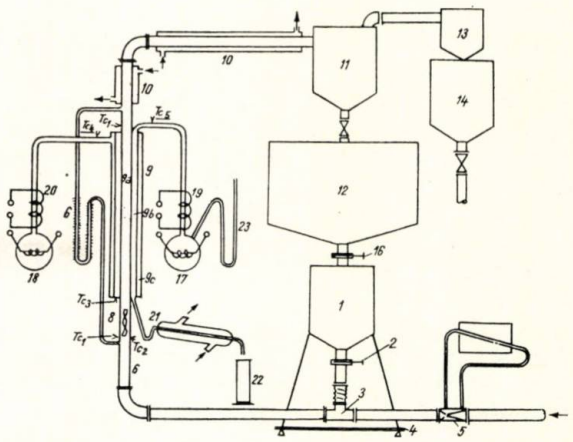


Fig. 3. Instalație experimentală pentru studiul transferului de căldură cu suspensii gaz-solid [2].

în raport cu scopul propus. De exemplu, pentru răcirea reactoarelor nucleare s-a propus utilizarea heliului, bioxidului de carbon sau azotului, iar ca fază solidă, oxidul de beriliu, magneziul, grafitul, alumina sau particule active, cum ar fi oxizii de uraniu sau thoriu. Criteriile de selecție sînt multiple și nu s-ar putea vorbi în momentul de față de o suspensie gaz-solid ideală. Mai mulți cercetători [2, 3, 9 etc.] folosesc grafitul deoarece nu este corosiv și eroziv, poate fi fărîmițat la dimensiuni micronice destul de ușor — ceea ce, după cum s-a văzut, este esențial în mărirea coeficientului de trecere a căldurii —, are o căldură specifică relativ mare și, de asemenea, este ieftin și ușor de procurat. Dacă utilizarea suspensiei nu se face pentru condiții speciale, un bun purtător gazos se dovedește a fi aerul.

Folosirea suspensiei gaz-solid ca purtător de căldură este studiată în diverse domenii, cum ar fi: răcirea reactoarelor nucleare, în industria extractivă a petrolului, în sisteme energetice spațiale.

La reactoarele nucleare folosirea suspensiilor solide în gaz prezintă o diversitate de aspecte. Astfel, în literatură [7] se indică faptul că la unele reactoare transportul căldurii se face într-un singur circuit cu suspensii de particule solide active (oxizi de uraniu, thoriu etc.), în diverse gaze, în care caz producerea și transportul căldurii se realizează simultan cu un randament deosebit de bun; dezavantajul principal constă în radioactivizarea intensă. În alte sisteme, reactoarele nucleare sînt prevăzute cu două circuite, suspensia gaz-solid fiind numai un purtător de căldură care preia indirect energia termică, neexistînd deci pericolul biologic. Calculele dovedesc superioritatea netă a unor reactoare cu purtătoare de căldură gaz-solid față de alți agenți termici, efectul oglindindu-se prin creșterea puterii și reducerea gabaritului.

În tehnica extracției petrolului există o serie de date privind aplicarea acestui purtător de căldură pentru recuperarea energiei termice a produselor extrase sau încălzirea acestora în diverse procese.

La sistemele energetice spațiale, utilizarea unei suspensii gaz-solid în ciclul Brayton ar crea posibilitatea reducerii suprafețelor de schimb de căldură ale radiatoarelor, avînd ca efect reducerea greutății

instalației de forță pe unitatea de putere instalată.

Folosirea suspensiei gaz-solid ca agent termic în instalațiile industriale implică desigur consumul unei energii mecanice sporite legate în special de creșterea căderii de presiune. Acest consum suplimentar de energie nu este decît parțial compensat de mărirea cantității de căldură transportată, dar acest inconvenient este mai puțin important decît avantajele prezentate la început.

Exemplele prezentate justifică afirmația că există perspective mari de aplicare în tehnică a suspensiilor de particule solide în gaz, ca purtătoare de căldură, justificate, printre altele, și de faptul că proprietățile acestor suspensii pot fi modificate în sensul dorit din punctul de vedere al caracteristicilor fizico-chimice și economice într-un sistem de lucru dat.

Bibliografie

1. * * * Babcock and Wilcox Company. U.S.A. Report No. B.A.W., 1159.
2. Curievici, I., Peretz, D., Capatu, Cr. și Andreescu, A. În: Bul. Inst. Pol. Iași **XVI (XX)**, 3—4, s. II, 1970.
3. Curievici, I., Peretz, D. și Dinulescu, H. Bul. Inst. Pol. Iași **XVI (XX)** 3—4, s. IV, 1970.
4. Curievici, I. și Dinulescu, H. În: Bul. Inst. Pol. Iași, **XVII (XXI)**, 1—2, s. IV, 1971.
5. Farbar, L. și Morley, M. W. Ind. Eng. Chem. **49**, 1957, p. 1143.
6. Tien, C. L. În: J. Heat Transfer, mai, 1961.
7. Gorbis, Z. P. Teploobmen i ghidrodinamika dispersnîh skvoznik potokov, Moskva, 1970.
8. Chu E.N.C., Depew, C. A. publication Poper No. 72 — FE — 30.
9. Depew, C. A. UCRL 9280, 1960. Ph. D. Dissertation. Univ. of California.
10. Sukomel, A. S. și Kerimov, R. V. Trudî Moskovskovo Energheticeskovo Instituta, **81**, 1971.
11. Schluderberg, D. C., Whitelaw, R. L. și Carlson, R. W. În: Nucleonics **19**, nr. 8, 1961.
12. Hawes, R. I., Holland, E., Kirby, G. I. și Waller, P. R. UKAFA. Rep. AEEW- R. 244.
13. Sukomel, A. S., Tsvetkov, F. F. și Kerimov, R. V. În: Teploenerghetika, **2**, 1967.

NOTĂ TEHNICĂ

MĂSURI PENTRU COMBATEREA RUPERILOR PRIN FLUAJ ÎN REACTOARELE DE CONVERSIE (Combating creep failure in reforming reactors)

Pentru conversia gazului de sinteză Esso Chemical Canada folosește o instalație formată din două serii de țevi din aliaj HK — 40 și două conducte de racord și un colector din Incoloy 800, într-o construcție închisă într-o manta căptușită. La această instalație a apărut o avarie la colector și aceasta după un timp de funcționare de 8 700 h, perioadă în care s-au făcut măsurători de control la fluaj, pe conductele de legătură confecționate tot din Incoloy, a căror rezultate satisfăcătoare au făcut să se renunțe la măsurători similare pe colector.

După deschiderea mantalei s-a constatat pe colector trei proeminențe pronunțate, dintre care de circa 1,65 m și o ruptură a colectorului sub punctul de îmbinare cu conducta de racord (punctul A din figura 1). În afară de aceasta s-au constatat fisuri multiple pe conductele de racord, în dreapta și în stînga rupturii principale. Ruptura colectorului s-a datorat unei solicitări extreme prin fluaj, lucru confirmat prin analiza metalografică, care a scos în evidență structura microgranulară a materialului, precum și prezența a numeroase fisuri intergranulare, structura microgranulară fiind cauza rezistenței scăzute la fluaj. Celelalte fisuri observate s-au produs ca urmare a ruperii colectorului. Conform datelor uzinei furnizoare aliajul cu structura dată ar fi trebuit să reziste 100 000 h la temperatura de regim de circa 775°C; pe de altă parte, în cazul unui material cu o granulație foarte fină, ruperea prin fluaj ar fi trebuit să se producă în intervalul a 2 000 h. De aici a reieșit necesitatea de a folosi pentru construcția colectorului un material cu structură macrogranulară, ceea ce s-a și făcut folosindu-se tabla din oțel Incoloy 800 gr. 2.

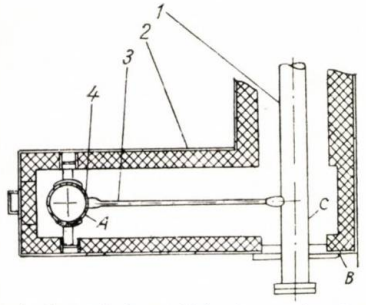


Fig. 1. *1* — tub de cataliză; *2* — cutia colectorului; *3* — conducte de legătură; *4* — colector de ieșire.

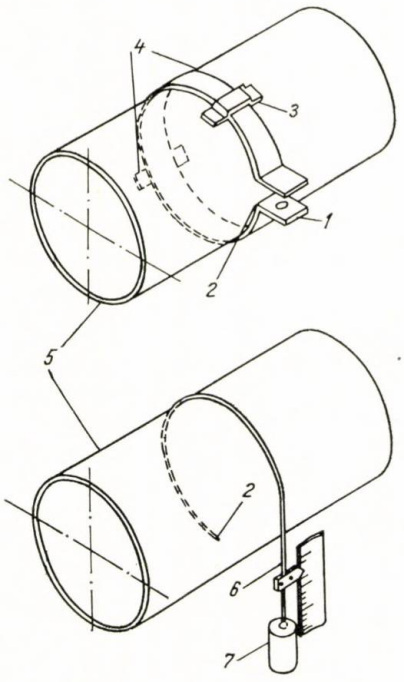


Fig. 2 și 3. Două moduri de control a proeminențelor pe colectorul avariat (soluția aleasă — cea din figura 2):

1 — bandă; *2* — prindere prin sudură pe colector; *3* — fixare; *4* — bridă; *5* — conductă colectoare din Incoloy; *6* — cablu; *7* — greutate.

În afară de aceasta este de subliniat că în operația de îndreptare a țevilor a fost folosită o lunetă care a produs adînciturl pe suprafața lor. În timpul funcționării instalației în jurul acestor suprafețe s-a produs o rețea de fisuri superficiale, care au fost îndepărtate prin șlefuire și apoi resudate.

Pentru a evita asemenea avarii în viitor, au fost luate măsuri preventive, și anume, un control suplimentar a temperaturii cu pirometre optice, reducerea temperaturii la colectoare de la 770 la ~ 750°C prin folosirea unui raport mai scăzut de abur — gaz și controlul celor două proeminențe ce au mai rămas pe colector.

Pentru controlul acestor proeminențe au fost propuse două soluții, redate în figurile 2 și 3; dintre acestea s-a ales soluția cu bandă, care permite măsurarea și înregistrarea fluajului și, deci, o avertizare în cazul unei situații periculoase. Diagrama de înregistrare a acestor măsurători este redată în figura 4.

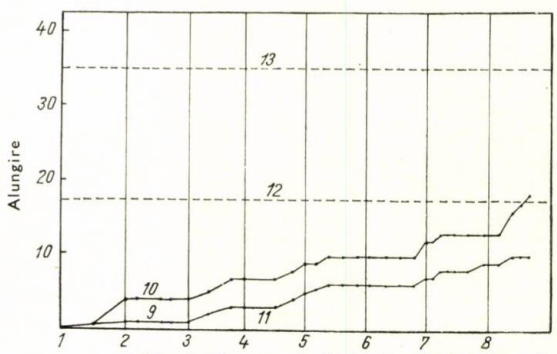


Fig. 4. Diagrama de fluaj, măsurători săptămînale făcute cu ajutorul benzii arătate în figura 2:

1 — dec.; *2* — ian; *3* — febr.; *4* — mart. *5* — apr.; *6* — mai; *7* — iunie; *8* — iulie. *9* — țeava *14*; *10* — țeava 33; *11* — fluaj 2%; *12* — fluaj 3%; *13* — ruptura la un fluaj de 4%; *14* — creștere.

I. J. Vasilescu

Variaţia parachorului şi refrachorului cu temperatura. Principiile unor noi metode pentru studiul echilibrului tautomer

Metzger [1] a dezvoltat o metodă de calcul pentru variaţia refracţiei moleculare cu temperatura, cu aplicaţii la studiul sistemelor tautomere.

În această notă se deduc expresiile cantitative ale acestei variaţii pentru alte două funcţii moleculare, care prezintă interes în cercetări de structură, şi anume pentru parachor şi refrachor, şi se discută modul şi posibilităţile de aplicare la studiul dinamic al echilibrului tautomer.

1. Parachorul molecular:

$$P = \frac{M}{d} \cdot \sigma^{1/4} \tag{1}$$

(unde M semnifică greutatea moleculară, σ—tensiunea superficială, iar d—densitatea substanţei) reprezintă un volum molecular corectat prin puterea fracţionară a tensiunii superficiale.

Cum $\sigma^{1/4}$ variază cu temperatura cam în acelaşi mod cu d, parachorul este o funcţie moleculară aproximativ independentă de temperatură. Variaţia lui, de altfel mică, se datoreşte influenţei temperaturii asupra forţelor interne de tip *van der Waals* şi altor interacţiuni moleculare ale căror legi prezintă încă imprecizii. Totuşi, într-o primă aproximaţie, variaţia parachorului cu temperatura se poate reprezenta printr-o curbă, foarte apropiată de o dreaptă, a cărei ecuaţie se poate calcula fără dificultăţi.

Se poate admite cu o bună aproximaţie că densitatea, tensiunea superficială şi indicele de refracţie ale unui corp pur sînt funcţii liniare descrescătoare faţă de creşterea temperaturii. În aceste condiţii se poate scrie:

$$d_\theta = d_0 - k_1\,\theta \tag{2}$$

$$\sigma_\theta = \sigma_0 - k_2\,\theta \tag{3}$$

$$n_\theta = n_0 - k_3\,\theta \tag{4}$$

în care d_0, σ_0 şi n_0 sînt, respectiv, densitatea, tensiunea superficială şi indicele de refracţie măsurate la 20°C, $\theta = t° - 20°$, iar k_1, k_2 şi k_3 sînt coeficienţii de temperatură corespunzători.

Înlocuind ecuaţiile (*2*) şi (*3*) în expresia (*1*) şi dezvoltînd în serie *Mac Laurin*, se obţine variaţia parachorului cu temperatura sub forma următoarei funcţii:

$$P_{(\theta)} = P_0\left[1 + \left(\frac{k_2}{d_0} - \frac{k_1}{4\sigma_0}\right)\theta + \left(\frac{k_2^2}{d_0^2} - \frac{k_1 k_2}{d_0\sigma_0} - \frac{3k_1^2}{32\sigma_0^2}\right)\theta^2 + \ldots\right] \tag{5}$$

în care dezvoltarea s-a limitat la termenul de-al doilea ordin, restul termenilor seriei însumînd valori mult inferioare erorilor experimentale.

2. S-a recunoscut în ultimul timp [2] că parachorul nu este o proprietate satisfăcătoare pentru analiza structurii chimice, cu toate că valoarea sa de caracteristică importantă a sistemului lichid-vapori nu a fost contestată.

Mai recent, pentru elucidarea problemelor de structură s-a dovedit utilă, o nouă constantă fizică empirică, obţinută prin asocierea parachorului cu indicele de refracţie (n_D^{20}) într-o funcţie moleculară propusă de Joshi şi Tuli [3], denumită refrachor şi notată cu F:

$$F = -P\log(n-1) \tag{6}$$

Expresia teoretică a variaţiei lui cu temperatura se poate obţine în mod analog, pornind de la aceleaşi considerente ca şi în cazul parachorului, introducînd în (*6*) ecuaţiile (*2*), (*3*) şi (*4*) şi dezvoltînd în serie. Se găseşte astfel:

$$F(\theta) = -P_0\log(n_0-1)\left[1 - \left(\frac{k_1}{4\sigma_0} - \frac{k_2}{d_0} + \frac{k_3}{(n_0-1)\log(n_0-1)}\right)\theta - \left(\frac{3}{32}\cdot\frac{k_1^2}{\sigma_0^2} - \frac{k_2^2}{d_0^2} + \frac{k_3^2}{2(n_0-1)^2\log(n_0-1)} + \frac{k_1k_3}{4\sigma_0 d_0} + \frac{k_2k_3}{d_0(n_0-1)\log(n_0-1)} - \frac{k_1k_3}{4\sigma_0(n_0-1)\log(n_0-1)}\right)\theta^2 + \ldots\right] \tag{7}$$

în care: $-P_0\log(n_0-1) = F_0$.

Şi în acest caz, limitarea dezvoltării la primii trei termeni este suficientă din aceleaşi motive ca şi în cazul parachorului.

Expresiile (*5*) şi (*7*) reprezintă ecuaţii de forma generală:

$$P(\theta) = A + B\theta + C\theta^2 \tag{8}$$

şi

$$F(\theta) = A' + B'\theta + C'\theta^2 \tag{9}$$

Pentru domenii de temperatură mai restrînse, termenul θ^2 este practic neglijabil, şi funcţiile $P(\theta)$ şi $F(\theta)$ sînt sensibil liniare.

3. Principial, relaţiile (*5*), dar în special (*7*) (mai sensibilă la cele mai uşoare variaţii structurale), pot servi la determinarea procentului de tautomeri în amestecul de echilibru, la studiul variaţiei termice a raportului celor două forme, şi practic constă în

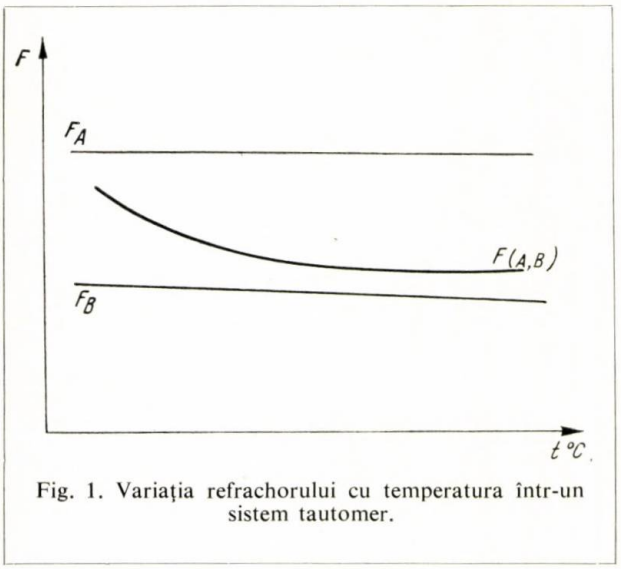
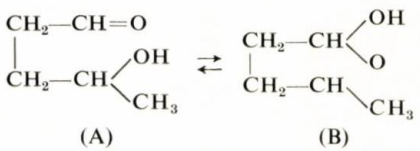


Fig. 1. Variația refrachorului cu temperatura într-un sistem tautomer.

urmărirea abaterilor experimentale față de dreptele obținute prin calcul, care reprezintă teoretic, de exemplu, variația lui F cu temperatura, pentru speciile chimice de echilibru $A \rightleftarrows B$.

Pentru fixarea ideilor se consideră un caz clasic de tautomerie inel-catenă:



(A) (B)

Pentru o temperatură dată, formele A și B sînt în echilibru. La variația temperaturii are loc o conversie tautomeră care duce la o nouă repartiție a celor două forme în amestec.

În general, dacă unui compus dat îi corespund curbe $F(\theta)$ diferite de acelea obținute prin calcul, atunci se poate afirma că el se comportă termic ca un amestec ale cărui caracteristici sînt funcții de temperatură. Dacă se figurează grafic ansamblul valorilor experimentale obținute pe sistemul $A \rightleftarrows B$ pentru $F(\theta)$, la variația temperaturii, acestea se înscriu într-o curbă caracteristică pentru un amestec de două combinații tautomere. Aceasta se situează între două drepte-limită (fig. 1) $F_A(\theta)$ și $F_B(\theta)$, care reprezintă variația calculată a lui F cu temperatura după relația (7) pentru structurile extreme A și B.

Valorile F_A și F_B, care reprezintă refrachorul calculat pe care l-ar avea la 20°C fiecare din cele două structuri luate izolat, se calculează din sistemul de increment tabelate, care pun în evidență contribuția tipului de legătură, mărimea ciclurilor și combinînd eventual cu date mai speciale corespunzătoare diferitelor particularități constitutive ale structurilor A și B (legături duble, endo sau semiciclice etc.), care, în prezent, pentru refrachor sînt în curs de cercetare.

Ecuațiile dreptelor $F_A(\theta)$ și $F_B(\theta)$ se obțin înlocuind pe n, d și σ prin expresiile lor în funcție de temperatură și dezvoltînd în serie. Pentru expresiile lui d_θ, σ_θ și n_θ se pot utiliza ecuațiile respective, stabilite experimental pentru compuși înrudiți structural cu A sau B, dar care, în mod cert, nu prezintă tautomerie. În cazul sistemului tautomer considerat, pentru expresiile d_θ, σ_θ și n_θ se pot utiliza expresiile similare stabilite experimental, în cazul compusului A, pentru alte oxialdehide apropiate ca structură, iar în cazul lui B, pentru alți metil-oxitetrahidrofurani izomeri, care cu certitudine nu pot funcționa tautomer.

Constantele k_1, k_2 și k_3 se estimează cu ajutorul valorilor experimentale determinate pentru compuși cu structură cît mai apropiată de a compușilor studiați.

Constantele n_0, d_0 și σ_0, care reprezintă mărimile fizice pe care le-ar avea fiecare din cele două forme luate izolat la 20°C, se determină pornind de la valorile $F_0(P_0)$ calculate pentru fiecare caz cu ajutorul relațiilor de forma:

$$d_0 = -\frac{M}{F_0} \cdot \sigma_o^{1/4} \cdot \log (n_0 - 1)$$

sau, respectiv, în cazul parachorului:

$$d_0 = \frac{M}{P_0} \cdot \sigma_o^{1/4}$$

pornind de la o serie de valori acceptabile ale indicilor de refracție sau ale tensiunilor superficiale, în alegerea cărora, așa cum arată Metzger, [4, 5] există oarecare latitudine. În aceleași lucrări se exemplifică detaliat modul de aplicare a acestei metode în cazul refracției moleculare la studiul echilibrului tautomer al 2-metilbenztiazolului.

Există indicații [6] că aplicațiile refrachorului se pot extinde la studiul unor reacții de adiție, descompunere și transpoziții moleculare. Refrachorul și parachorul au fost corelate cu refracția moleculară, energiile de legătură, polarizabilitatea și distanțele interatomice, ceea ce este, neîndoielnic, important atît teoretic, cît și practic. Este suficient a menționa estimarea cu ajutorul acestor relații a proprietăților și polarizabilității grupărilor electronice ale unui mare număr de compuși organofosforici [6], a căror utilizare ca antidăunători este bine cunoscută.

Un nou tip de refrachor, propus de Desai [7], care poate fi exprimat în funcție de volumul și temperatura critică, entropie etc., constituie o altă probă pentru utilitatea acestor noi constante moleculare.

O dată cu extinderea determinărilor de structură cu ajutorul refrachorului și creșterea numărului de increment disponibile pentru calcul, utilizarea expresiei variației lui cu temperatura în studiul echilibrului tautomer, va prezenta interes.

Bibliografie

1. Metzger, J. În: Compt. rend. **225**, 1947, p. 57.
2. Sutton, L. E. În: J. Chem. Soc. **1952** p. 1987.
3. Joshi, S. S. și Tuli, G. D. În: J. Chem. Soc. **1951** p. 836.
4. Metzger, J. și Cherrier, Cl. În: Compt. rend. **228**, 1949, p. 70, și p. 180.
5. Metzger, J. În: Rec. Trav. Chim. Pay-Bas **71**, 1952, p. 243.
6. Tolkmith, H. În: Ann. N.Y. Acad. Sci. **79**, 1959, Art. 7, p. 189; C.A. **54**, 1960, p. 11 607.
7. Desai, R. D. În: J. Ind. Chem. Soc. **42**, 1965, p. 657

V. V. Jinescu

ASUPRA CONCEPTULUI DE PRESIUNE LA FLUIDELE NENEWTONIENE

Pentru caracterizarea comportării corpurilor (fluide sau solide) la solicitări exterioare care au loc în decursul timpului, se utilizează ecuații constitutive (ecuații de stare reologică), care exprimă relația dintre tensorul tensiune și tensorii gradienților vitezelor de deformare.

Forma și conținutul ecuației constitutive atașată unui fluid trebuie să corespundă comportării fluidului atît în stare de solicitare dinamică, cît și în stare de solicitare statică. Ecuația constitutivă trebuie să reflecte atît comportarea izotermă, cît și comportarea neizotermă a fluidului în mișcare.

Pentru fluidul și cazul de mișcare studiate, în urma integrării ecuațiilor de mișcare, se obține profilul vitezei și, apoi, expresia debitului. Calculul debitului pe baza măsurării diferenței de presiune la peretele conductei nu este întotdeauna corectă, iar rezultatul nu reflectă, decît în anumite cazuri particulare, valoarea reală a debitului [1]. De aici provine necesitatea stabilirii relației care există între ceea ce se măsoară și ceea ce exprimă ecuația constitutivă.

În acest scop, înaintea punerii problemei măsurării propriu-zise a unei mărimi fizice, este necesar să se precizeze următoarele:

a) ce anume vrem să măsurăm sau *„speranța măsurării"*;

b) ce măsurăm de fapt sau *„mărimea măsurată"*;

c) ce considerăm în calcule (mărimea măsurată sau speranța măsurării).

În ceea ce privește presiunea într-un fluid, definită sub forma raportului:

$$p = \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}A} \qquad (1)$$

dintre forța normală, $\mathrm{d}F$, pe suprafața $\mathrm{d}A$ a fluidului și aria acestei suprafețe, se remarcă următoarele:

— speranța măsurării este presiunea care acționează pe direcția de curgere;

— mărimea măsurată este dată de presiunea care acționează (în planul) perpendicular la direcția curgerii (presiunea statică);

— în calcule, se consideră în prezent că presiunea este izotropă, deci că presiunea măsurată este egală cu presiunea de pe direcția curgerii.

Calculele care au la bază ipoteza izotropiei presiunii într-un punct din fluid corespund realității, numai dacă fluidul este izotrop și dacă cinematica curgerii nu influențează asupra componentelor normale ale tensorului tensiunii în punctul considerat.

Un fluid vîscos, care în stare de repaos este izotrop, devine anizotrop în stare dinamică, deoarece, datorită efectelor disipative, proprietățile mecanice vor diferi de la un punct la altul.

La un fluid vîscos anizotrop, tensorul componentelor tensiunilor normale nu este un tensor sferic. De exemplu, la curgerea în regim laminar a unui fluid macromolecular cu macromoleculă lungă și nerami-ficată, la gradienți de viteză relativ mari, orientarea moleculelor pe direcția curgerii face ca proprietățile mecanice ale fluidului în direcția curgerii și în planul perpendicular la aceasta să fie diferite. Din acest motiv, presiunea într-un punct va fi anizotropă.

Prin urmare, întrucît la fluidele în mișcare tensorul componentelor normale ale tensiunii nu este un tensor sferic, presiunea măsurată diferă, în general, de presiunea de pe direcția curgerii.

Utilizarea practică a conceptului de presiune se bazează pe faptul că presiunea ca „mărime de cîmp" se consideră egală cu presiunea normală măsurată la perete [1]. Un asemenea concept este corect pentru fluidele incompresibile și în absența frecării, ceea ce corspunde unui proces pur mecanic, ideal. În realitate, mișcarea mecanică a materiei este însoțită de complicate fenomene de frecare, care au ca urmare disipare de căldură. Acest efect este pronunțat la fluidele nenewtoniene și influențează asupra valorii componentelor normale ale tensorului tensiunii.

Utilizarea necritică a conceptului de presiune în cazul fluidelor nenewtoniene duce la erori, datorită diferenței ce apare între presiunea măsurată și presiunea de pe direcția curgerii.

Este, deci, necesară analiza conceptului de presiune, în legătură cu natura reologică a fluidului considerat, cu starea sa termodinamică și cu geometria curentului de fluid.

I. CONCEPTUL DE PRESIUNE

Presiunea poate fi mărime pur mecanică p, în cazul în care se manifestă într-un proces pur mecanic, sau mărime termodinamică π_T, dacă se manifestă ca urmare a unui proces pur termodinamic.

1. Fluid în repaos

a. *Presiune mecanică*

Se consideră un fluid izotrop, oprit într-o conductă (fig. 1 a). Dacă se aplică presiunea p_1 pe direcția x_1, atunci, conform principiului lui Pascal, într-un punct A, perpendicular pe x_1, se va măsura presiunea:

$$p_2 = p_1$$

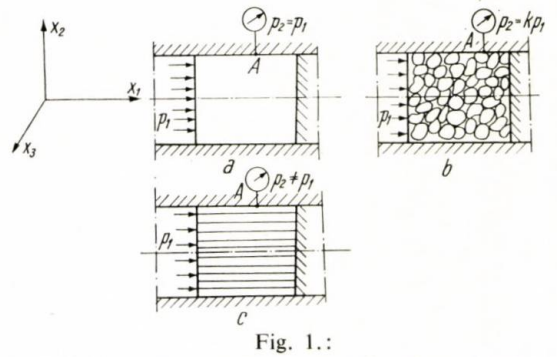


Fig. 1.:
a — fluid ideal; *b* — „pseudofluid" granular sau pulverulent; *c* — fluid macromolecular orientat.

În aceeași conductă, se consideră un „pseudofluid", constituit de un material granular sau pulverulent (fig. 1 b). În urma aplicării presiunii p_1, pe direcția x_1, se va măsura în A presiunea $p_2 = k \cdot p_1$, în care $k < 1$ este un coeficient care depinde de natura materialului și de dimensiunile particulelor.

Se consideră, de asemenea, oprit într-o conductă, un fluid compresibil macromolecular cu macromolecule lungi și neramificate, care în cursul curgerii s-au orientat pe direcția curgerii. Dacă i se aplică presiunea p_1 pe direcția orientării macromoleculelor (fig. 1 c), atunci în A se va măsura $p_2 \neq p_1$, deoarece proprietățile mecanice sînt diferite pe cele două direcții ale fluidului.

Un continuum tridimensional cu proprietățile materialului granular (fig. 1 b) este anizotrop. Orice fluid real, sub aspectul comportării mecanice, reprezintă un caz statistic cuprins între limitele definite de cazurile prezentate în figura 1.

Pe baza celor menționate rezultă că tensorul tensiunii la un fluid în rapaos are forma generală:

$$\tau_{kk} = -p_k \tag{2}$$

Pentru un fluid izotrop (fig. 1 a) în rapaos:

$$p_k = p = -\frac{1}{3}(\tau_{11} + \tau_{22} + \tau_{33})$$

iar pentru fluidul anizotrop, este necesar să fie stabilite relații de forma $p_k = f(p_{k-1})$, care să exprime legătura dintre componentele presiunii pe două direcții principale.

Cu considerarea presiunii hidrostatice (fig. 2), relația (2) pentru un lichid anizotrop incompresibil devine:

$$\left.\begin{aligned} \tau_{11} &= -(p_1 + \rho g h) \\ \tau_{22} &= -F_1(\tau_{11}) \\ \tau_{33} &= -F_2(\tau_{22}) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

La fluidul anizotrop și compresibil:

$$\tau_{11} = -[p_1 + f_1(h)]$$

în care h este distanța de la suprafața liberă a lichidului; F_1, F_2, f_1 — funcții.

Pentru un fluid izotrop incompresibil:

$$\tau_{11} = \tau_{22} = \tau_{33} = -(p_1 + \rho g h)$$

ceea ce înseamnă că presiunea izotropă de la adîncimea h este, de fapt, o presiune hidrostatică.

b. *Presiunea termodinamică*

În procesele pur termice, *manifestarea compresibilității* și a proprietăților termodinamice ale materiei au drept consecință apariția unei presiuni, denumită presiune termodinamică. Aceasta se obține pentru parametri de stare determinați din ecuația de stare termodinamică.

Pentru un *proces reversibil* cvasistatic, ecuația fundamentală a termodinamicii are expresia:

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + \pi_T \cdot \mathrm{d}v \tag{4}$$

iar pentru un *proces ireversibil* cvasistatic, este valabilă ecuația fundamentală a termodinamicii:

$$T\,\mathrm{d}s > \mathrm{d}u + \pi_T \cdot \mathrm{d}v \tag{5}$$

în care:

T este temperatura;
s — entropia specifică;
u — energia internă specifică;
v — volumul specific.

Dacă mediul este compresibil, atunci $dv \neq 0$ și relațiile (4) și (5) definesc presiunea termodinamică. Dacă mediul este incompresibil, $\mathrm{d}v = 0$, și presiunea termodinamică nu este definită, fapt care rezultă din relațiile (4) și (5). La mediile incompresibile în repaos, poate exista numai presiune mecanică.

La mediile compresibile și izotrope (din punctul de vedere al deformării termice liniare pe cele trei direcții principale), presiunea termodinamică este izotropă. La mediile compresibile și anizotrope, presiunea termodinamică este anizotropă.

Deci, mediile compresibile în repaos pot fi caracterizate, după caz, prin presiunea mecanică, presiune hidrostatică, presiune termodinamică sau o sumă de aceste categorii de presiune, între care se poate aplica legea aditivității. Tensorul tensiunii pentru un fluid anizotrop compresibil aflat în stare de repaos este:

$$\tau_{kk} = -[p_k + \pi_k + f_k(h)], \tag{6}$$

iar pentru un fluid anizotrop incompresibil în rapaos:

$$\tau_{kk} = -[p_k + f_k(h)]. \tag{7}$$

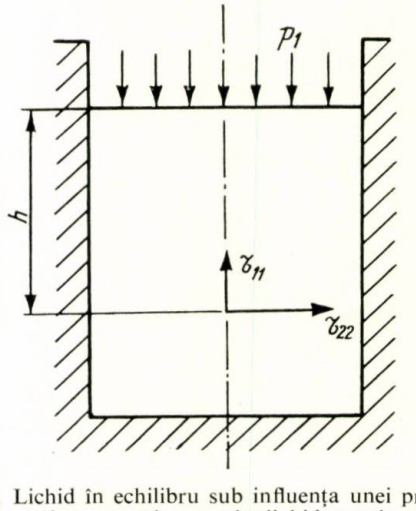


Fig. 2. Lichid în echilibru sub influența unei presiuni exterioare p_1 și a presiunii hidrostatice.

Tensorul tensiunii pentru un fluid izotrop și compresibil, în stare de repaos:

$$\tau_{kk} = \tau = -(p + \pi_T + \rho \cdot g \cdot h) \tag{8}$$

iar pentru fluidul izotrop și incompresibil în stare de repaos:

$$\tau_{kk} = \tau = -(p + \rho \cdot g \cdot h) \tag{9}$$

Trebuie remarcat faptul că presiunea termodinamică este ușor măsurabilă la fluidul în repaos. Ea nu poate fi măsurată la fluidul în mișcare, fapt care reprezintă un dezavantaj.

2. **Fluide în mișcare**

La fluidul în mișcare, presiunea într-un punct nu depinde numai de poziție și de starea termică a fluidului, ca la fluidul în repaos, ci și de natura fluidului, de forma geometrică a curentului de fluid și de parametrii mișcării. De aceea, în sistemele dinamice presiunea măsurată la perete nu coincide, de cele mai multe ori cu presiunea din interiorul curentului de fluid.

A. *Fuide ideale*

La fluidele ideale (fluide incompresibile și nevîscoase), deoarece mișcarea este independentă de frecarea vîscoasă, presiunea rămîne ca și în cazul fluidelor în rapaos, izotropă sau anizotropă, după cum mediul este izotrop sau anizotrop.

Procesele termomecanice în care intervin fluide ideale sînt procese pur mecanice.

B. *Fluide reale*

Fenomenele reale îmbracă un caracter complex. în ceea ce privește formele de mișcare a materiei implicate. Mișcarea mecanică a mediilor reale, vîscoase și compresibile, este însoțită de complicate fenomene disipative, care trebuie considerate atunci cînd se face analiza conceptului de presiune.

B_1. *Ecuații constitutive*

Analiza conceptului de presiune privind fluidele reale trebuie să plece de la ecuațiile constitutive.

Pentru fluidele simple, forma generală a ecuației constitutive, raportată la timpul prezent t, este [2]:

$$\bar{T}(t) = \overset{\infty}{\underset{s=0}{\mathfrak{F}}} [U^t(s), \rho] \tag{10}$$

în care:

$\bar{T}(t)$ este tensorul tensiunii raportat la timpul prezent t;
$\mathfrak{F}$ — funcțională;
$U^t(s)$ — tensor de deformare;
$s \xi (0, \infty)$ — introduce istoria fluidului;
ρ — densitate.

Funcționala $\mathfrak{F}$ din relația (10), care a fost dedusă *pentru un material izotrop și pentru fenomene izoterme,* se obișnuește să fie scrisă sub forma unei sume între un termen care să exprime comportarea în stare de echilibru și care este o funcție f și un termen care se anulează cînd materialul este în repaos și care este o funcțională $\bar{\sigma}$ [2]. Pentru fluide:

$$\bar{T}(t) = f(\rho) + \overset{\infty}{\underset{s=0}{\bar{\sigma}}} (E, \rho) \tag{11}$$

cu condiția ca la echilibru, cînd tensorul de deformare este nul, $E = 0$, să avem:

$$\overset{\infty}{\underset{s=0}{\bar{\sigma}}} (0, \rho) = 0 \text{ și } f(\rho) \neq 0$$

și în care E este tensor de deformare *Green-Saint Venant.* Deoarece este vorba de un fluid izotrop:

$$f(\rho) = -p(\rho) \cdot I \tag{12}$$

unde I este tensorul unitar, iar $p(\rho)$ — presiune mecanică izotropă. Din (11) și (12) se obține:

$$\bar{T}(t) = -p(\rho) \cdot I + \overset{\infty}{\underset{s=0}{\bar{\sigma}}} (E, \rho) \tag{13}$$

După forma expresiei pe care o dăm funcționalei $\bar{\sigma}$, se obțin ecuații constitutive pentru fluide vîscoelastice ori vîscoase newtoniene sau nenewtoniene.

Dacă $T = (\tau_l^k)$, tensorul tensiunii mai poate fi scris sub forma sumei:

$$\tau_l^k = {}_R\tau_l^k + {}_D\tau_l^k \tag{14}$$

dintre o parte reversibilă, ${}_R\tau_l^k$, și o parte disipativă, ${}_D\tau_l^k$. Deoarece procesele reale sînt nereversibile, entropia unui sistem izolat crește și, întrucît la această creștere contribuie numai partea disipativă a tensorului tensiune, relația (14) se mai poate scrie:

$$\tau_l^k = -\pi_T \cdot \delta_l^k + {}_D\tau_l^k \tag{15}$$

unde

δ_l^k este tensorul unitar al lui Kronecker;
π_T — presiunea termodinamică.

Pornind de la o reprezentare de forma (15) a lui τ_l^k, *pentru fluidul vîscos compresibil,* se scrie că [3, 4]:

$$\tau_l^k = (-\pi_T + \alpha_0)\, \delta_l^k + \alpha_1 \cdot d_l^k + \alpha_2\, d_m^k\, d_l^m \tag{16}$$

în care

$$\alpha_k = \alpha_k (I_1^d, I_2^d, I_3^d) \text{ și } \alpha_0 (0,0,0) = 0$$

sînt funcții fenomenologice, dependente de cei trei invarianți (I_1^d. I_2^d, I_3^d) ai tensorului vitezelor de deformare, d_l^k.

La *fluidul vîscos incompresibil,* presiunea termodinamică nefiind definită, în relația (16) se notează $-\bar{p} = -\pi_T + \alpha_0$, și întrucît în acest caz $I_1^d = 0$, rezultă că $\alpha_k = \alpha_k$ (I_2^d. I_3^d).

Ecuația constitutivă a fluidelor vîscoelastice Rivlin-Ericksen [5] are formă generală:

$$\tau_l^k = f(A_{kl}^{(1)}, A_{kl}^{(2)}, \ldots A_{kl}^{(n)}) \tag{17}$$

în care $A_{kl}^{(j)}$ este tensor Rivlin-Ericksen de ordinul j.

Pentru $j = 1$, se obține ecuația unui fluid newtonian, iar pentru $j = 2$, se obține ecuația constitutivă a unui fluid de ordinul doi. Și în expresiile dezvoltate ale ecuațiilor de formă generală (17), termenul independent de starea de forfecare reprezintă o presiune izotropă [5, 6].

a. *Fluidul newtonian*

Ecuația constitutivă a unui fluid newtonian compresibil rezultă din relația (16) sau din (17) și are forma [7]:

$$\tau_l^k = \left(-\pi_T + \lambda \cdot I_d^1\right) \cdot \delta_l^k + 2\mu\, d_l^k \tag{18}$$

în care

μ este coeficientul de viscozitate la forfecare;

λ — coeficientul de viscozitate la dilatare.

Pentru fluidele reale compresibile, deoarece presiunea termodinamică, π_T, este diferită de presiunea mecanică, p, în cazul proceselor reale ireversibile rezultă că [8]:

$$3\lambda + 2\mu > 0 \tag{19}$$

Pentru fluidul Stokes compresibil, pe baza ipotezei lui Stokes:

$$3\lambda + 2\mu = 0 \tag{20}$$

rezultă: $\lambda = -\frac{2}{3}\mu$

Condiția (20) este îndeplinită de fluidele compresibile în ipoteza că $\pi_T = p$, precum și de fluidele incompresibile.

Ecuația generală a fluidului newtonian se pune sub următoarea formă:

$$\tau_l^k = a\,\delta_l^k + 2\,\mu\, d_l^k \tag{21}$$

în care:

$a = -\pi_T + \lambda I_1^d$ — pentru fluid newtonian compresibil în cazul general;

$a = -\left(\pi_T + \frac{2}{3}\mu I_1^d\right)$ — pentru fluidul Stokes compresibil;

$a = -p$ — pentru fluidul newtonian incompresibil.

Din cele ce preced rezultă că, pentru un fluid newtonian, componentele normale ale tensiunii au expresia:

$$\tau_{kk} = a + 2\,\mu\,\frac{\partial w_k}{\partial x_k} \tag{22}$$

în care s-a înlocuit:

$$d_{kl} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w_k}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_k}\right) \tag{23}$$

cu w_k — componenta vitezei pe direcția axei principale x_k.

Din relația (22) rezultă următoarele:

— tensiunea normală într-un punct al unui *fluid izotrop în mișcare izotermă* depinde de presiunea izotropă π_T (pentru fluidul compresibil), sau p (pentru fluidul incompresibil) de proprietatea de viscozitate, μ, λ, și de cinematica locală, $\partial w_k / \partial x_k$;

— tensiunea normală este egală cu presiunea izotropă numai la fluidul vîscos compresibil sau incompresibil în repaos, la fluidul vîscos incompresibil în mișcare cu viteză constantă, și la fluidul nevîscos (ideal) în repaos sau în mișcare cu viteză constantă sau variabilă.

Ecuația (22), pentru cazul general, se mai poate scrie sub forma:

$$\tau_{kk} = -\pi_T + {}_D\tau_{kk} \tag{24}$$

în care, pentru fluidul compresibil:

$${}_D\tau_{kk} = \lambda I_1^d + 2\,\mu\,\frac{\partial w_k}{\partial x_k} \tag{25}$$

iar pentru fluidul incompresibil:

$${}_D\tau_{kk} = 2\,\mu\,\frac{\partial w_k}{\partial x_k} \tag{26}$$

reprezintă componenta disipativă a tensorului normal al tensiunii.

Din ecuațiile (24), (25) și (26) rezultă că într-un fluid vîscos în mișcare tensorul tensiunilor normale nu este izotrop.

Datorită efectelor disipative, deci curgerii neizoterme, expresia tensiunii normale va trebui corectată astfel, încît ea să cuprindă și acest efect suplimentar.

b. *Fluide nenewtoniene*

Viscozitatea acestor fluide, η, este o funcție de starea de forfecare, aceasta fiind determinată de tensorul tensiunii sau de tensorul vitezelor de deformare și de timp.

Ecuația constitutivă a unui fluid nenewtonian compresibil are forma generală dată de relația (16), în care:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_0 &= \lambda \cdot I_1^d + \lambda_1 \cdot (I_1^d)^2 + \lambda_2 \cdot I_2^d \\ \alpha_1 &= 2\,(\eta + \eta_1 \cdot I_1^d) \\ \alpha_2 &= 4\,\eta_t \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

unde:

λ este coeficientul de viscozitate la dilatare;

η — coeficient de viscozitate la forfecare;

η_t — coeficient de viscozitate transversală;

λ_1, λ_2, η_1, — constante de material.

Toate aceste constante sînt funcții de temperatură și de densitate.

Dacă fluidul poate fi considerat incompresibil, atunci:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_0 &= \lambda_2 I_2^d \\ \alpha_1 &= 2\eta \\ \alpha_2 &= 4\eta_t \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Se scrie relația (16) sub forma:

$$\tau_l^k = a\delta_l^k + 2\left(\eta + \eta_1 I_1^d\right) \cdot d_l^k + 4\eta_t\, d_m^k\, d_l^m \tag{29}$$

în care:

$a = -\pi_T + \lambda \cdot I_1^d + \lambda_1 \cdot (I_1^d)^2 + \lambda_2 \cdot I_2^d$ — pentru fluidul nenewtonian compresibil și $a = -\pi_T + \lambda_2 I_2^d = -p$ — pentru fluidul nenewtonian incompresibil.

În cazul unui fluid nenewtonian cu efecte de ordinul unu:

$$\tau_l^k = a\delta_l^k + 2\left(\eta + \eta_1 I_1^d\right) d_l^k \tag{30}$$

componentele normale ale tensiunii au expresia:

$$\tau_{kk} = -\pi_T + {}_D\tau_{kk} \tag{31}$$

în care, pentru fluidul compresibil:

$$_D\tau_{kk}=\lambda\cdot I_1^d+\lambda_1\cdot\left(I_1^d\right)^2+\lambda_2\cdot I_2^d+2\left(\eta+\eta_1 I_1^d\right)\cdot\frac{\partial w_k}{\partial x_k} \quad (32)$$

iar pentru fluidul incompresibil:

$$_D\tau_{kk}=2\eta\frac{\partial w_k}{\partial x_k} \quad (33)$$

La fluidele nenewtoniene, datorită dependenței viscozității de starea de forfecare, cît și faptului că în foarte puține cazuri efectul viscozității se poate neglija, rezultă că:

— tensiunea normală într-un punct al fluidului izotrop și compresibil, aflat în mișcare izotermă, este diferită de presiunea izotropă. Diferența τ_{kk} — — $|\pi_T|$ este cu atît mai mare, cu cît fluidul este mai vîscos; variația vitezei mărește această diferență și face ca tensiunile pe cele trei direcții principale să fie diferite;

— tensiunea normală într-un punct al fluidului vîscos compresibil este izotropă numai în stare de repaos și la fluidul vîscos incompresibil în mișcare cu viteză constantă.

B$_2$. *Influența profilului de viteză asupra conceptului de presiune de fluidele vîscoase*

Ecuațiile constitutive scrise în cele ce preced corespund unor fluide izotrope, în condițiile unor procese izoterme.

În realitate, la fluidele vîscoase nenewtoniene, compresibile și cu conductivitate termică mică, în timpul curgerii se constată existența unui profil de temperatură pe direcția curgerii, precum și a unui profil de temperatură în planul perpendicular la direcția curgerii (fig. 3). Acesta din urmă se datorește profilului vitezei și este un efect fie al disipării de căldură, fie al încălzirii exterioare, fie al unei acțiuni termice combinate (disipare și încălzire exterioară).

Pentru a ține seamă de efectul profilului de temperatură în lungul unei linii de curent, în expresia lui $_D\tau_{kk}$ din relațiile (25), (26), (32) și (33) se vor înlocui constantele de material prin expresii ce dau dependența acestora de temperatură. Rezultă, în general, o funcție de forma:

$$_D\tau_{kk}=\Phi\left(\Delta\theta,\ \frac{\partial w_{kk}}{\partial x_k}\right) \quad (34)$$

care confirmă dependența componentelor normale ale tensorului tensiunii (31) de presiunea izotropă, de variația de temperatură $\Delta\theta$ și de variația de viteză.

a. *Curgere rectilinie cu viteză constantă în lungul unei linii de curent*

În cazul unei asemenea curgeri, $\frac{\partial w_k}{\partial x_k}=0$, pentru $k=1, 2, 3$ și $_D\tau_{kk}=\Phi(\Delta\theta)$.

Variația temperaturii într-un plan perpendicular pe linia de curent este dependentă de poziția punctului, r, față de un punct de referință; $\Delta\theta=\varphi(r)$, astfel încît:

$$_D\tau_{kk}=\Phi(\varphi(r)). \quad (35)$$

Din relațiile (31) și (35) se obține:

$$\tau_{kk}=-\pi_T+\Phi(\varphi(r))=-\pi_T(r), \quad (36)$$

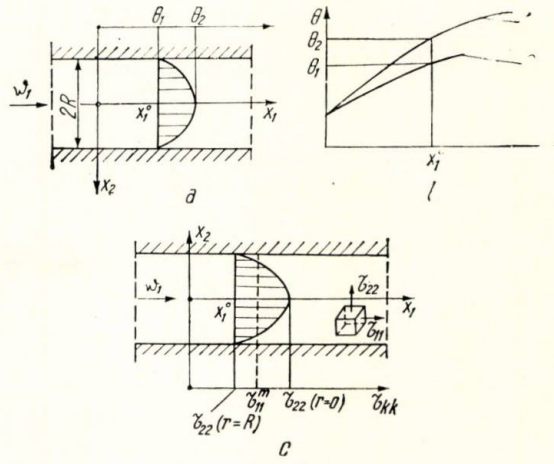


Fig. 3:

a — profilul temperaturii în secțiunea transversală a unei conducte la cota x_1; *b* — variația temperaturii fluidului, în lungul axei conductei; **1** — temperatura fluidului pe axa conductei; **2** — temperatura fluidului, la peretele conductei; *c* — variația componentei τ_{22} a tensorului tensiunii normale în funcție de x_2, la cota x_1^0.

ceea ce înseamnă că tensiunea normală depinde de poziția punctului, în planul normal la linia de curent, în care se face măsurarea.

Pe baza relației (34) se conchide că presiunea într-un punct dintr-un fluid care curge cu viteză constantă este o sumă între o presiune izotropă și un termen care depinde de poziția punctului în care se face măsurarea.

Presiunea măsurată la peretele unei conducte, prin care curge un fluid (fig. 3 c) $\tau_{22}(r=R)$, este diferită de presiunea medie de pe direcția de curgere, τ_{11}^m.

Presiunea într-un punct din fluid se mai poate scrie ca o sumă între presiunea măsurată la perete $\tau_{22}(r=R)$ și o presiune suplimentară, datorită efectului termic.

Pentru un profil de temperatură liniar *în primă aproximație* $\tau_{11}^m=\frac{1}{2}\left[\tau_{22}(r=R)+\tau_{22}(r=0)\right]$

b. *Curgere cu viteză variabilă în lungul liniei de curent*

O asemenea curgere poate avea loc fie datorită variației ariei transversale a curentului de fluid, fie la aceeași secțiune transversală, datorită variației temperaturii în lungul liniei de curent.

Prin analogie cu relația (35) se deduce că:

$$_D\tau_{kk}=\Phi\left(\varphi(r),\ \frac{\partial w_k}{\partial x_k}\right) \quad (37)$$

depinde aici de profilul temperaturii în planul perpendicular la linia de curent considerată (determinat de gradientul de temperatură datorită frecării vîscoase, peste care se suprapune, în mod formal, gradientul de temperatură datorită încălzirii sau răcirii din exterior, determinat de conductibilitatea termică a fluidului) și de variația vitezei pe direcția pe care se face

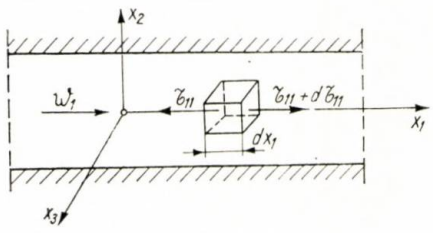


Fig. 4. Fluid în curgere cu viteză variabilă, printr-o conductă.

măsurarea. Pe baza relațiilor (31) și (37) se poate scrie că:

$$\tau_{kk} = -\pi_T(r) + \Phi_1\left(\frac{\partial w_k}{\partial x_k}\right) \tag{38}$$

unde Φ reprezintă o funcție de $\dfrac{\partial w_k}{\partial x_k}$.

Pentru exemplificare se consideră curgerea printr-o conductă, în direcția și sensul dat de x_1 (fig. 4). În ecuația de continuitate scrisă sub forma:

$$\frac{dw}{w} + \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dA}{A} = 0 \tag{39}$$

se înlocuiește termenul $d\rho/\rho$, cu o expresie dedusă din ecuația lui Bernoulli, corespunzătoare curgerii neizoterme a fluidelor, cu frecare [9]:

$$g \cdot dz + w \cdot dw + \frac{dp}{\rho} - dq_f = 0 \tag{40}$$

din care, în urma neglijării efectului energiei de poziție, $g \cdot dz$:

$$w \cdot dw = -\frac{dp - \rho\, dq_f}{\rho} = -\frac{dp - \rho \cdot dq_f}{d\rho} \cdot \frac{d\rho}{\rho};$$

de unde

$$\frac{d\rho}{\rho} = -M_a^{*2} \times \frac{dw}{w} \tag{41}$$

unde s-au utilizat notațiile:

$$\left.\begin{aligned} M_a^* &= \frac{w}{c^*} \text{ — numărul lui Mach;} \\ c^* &= \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \sqrt{\frac{dp - \rho \cdot dq_f}{d\rho}}; \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

c^* — viteza de propagare a undei de presiune, în cadrul curgerii cu efect disipativ, cînd se ține seamă de efectul suplimentar al variației modulului de elasticitate E și al densității ρ, ca urmare a disipării de căldură. În relațiile anterioare, g este accelerația gravitației, q_f — energia calorică rezultată prin frecare, raportată la unitatea de masă de fluid.

Din ecuațiile (39) și (41) se obține :

$$(1 - M_a^{*2})\,\frac{dw}{w} + \frac{dA}{A} = 0 \tag{43}$$

Din (43), pentru cazul reprezentat în figura 4, rezultă:

$$\frac{dw_1}{dx_1} = -\frac{w_1}{(1 - M_a^{*2}) \times A} \times \frac{dA}{dx_1} \tag{44}$$

Pe baza relațiilor (42) și (44) rezultă că $\partial w_1/\partial x_1$ depinde de căldura disipată prin frecare și de variația ariei secțiunii transversale, astfel că ${}_D\tau_{kk}$ va depinde și el de aceleași mărimi.

b_1. *Conductă rectilinie cu secțiune constantă*

În acest caz, din relația (39) rezultă:

$$\frac{dw}{dx} = -\frac{w}{\rho} \times \frac{d\rho}{dx} = -\frac{w}{\rho} \times \left(\frac{d\rho}{dT}\right) \times \frac{dT}{dx} \tag{45}$$

Pentru fluide compresibile și incompresibile în curgere izotermă $\dfrac{dw}{dx} = 0$ și ${}_D\tau_{kk} = 0$. Deci, în acest caz, presiunea este izotropă.

b_2. *Ajutaje convergente și divergente*

Datorită spectrului liniilor de curent (fig. 5 a) la efectele anterioare, se mai adaugă influența componentei vitezei pe direcție perpendiculară la perete, care variază de la axa geometrică a ajutajului, pînă la peretele ajutajului. Înclinarea diferită a liniilor de curent are ca urmare atît o diferență a modulelor vitezelor pe două linii de curent alăturate, cît și o diferență a direcțiilor acestora, ceea ce duce la apariția unei componente ce acționează de la o linie de curent către cealaltă.

Pe această bază se scrie că componenta tensiunii în planul perpendicular la linia de curent este:

$$\tau_{22} = -\pi_T(r) + \Phi_1\left(\frac{\partial w_i}{\partial x_1}\right) + K \times p_d \tag{46}$$

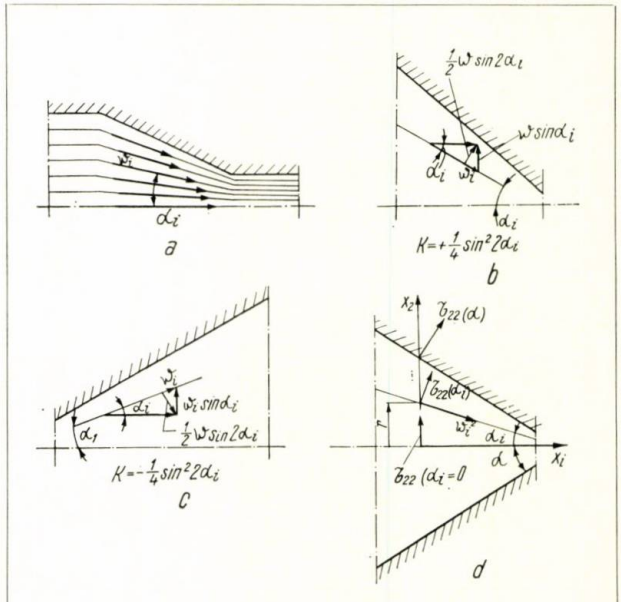


Fig. 5:

a — spectrul liniilor de curent la curgerea laminară printr-un ajutaj convergent; *b* — determinarea coeficientului dinamic K la ajutajul convergent; *c* — determinarea coeficientului dinamic K la ajutajul divergent; *d* — variația direcției și valorii componentei τ_{22} *a* tensorului tensiunilor normale, în funcție de poziția pe rază a punctului considerat. În cazul particular, în care variația temperaturii pe raza ajutajului se poate neglija, $\Delta\theta = 0$:

$$\tau_{22}(\alpha_i) = \frac{\tau_{22}(\alpha_i = 0)}{\cos^2\alpha_i} = \tau_{22}(\alpha)\left(\frac{\cos\alpha}{\cos\alpha_i}\right)^2$$

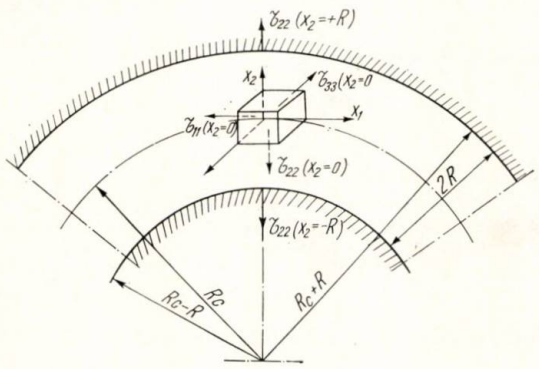


Fig. 6. Variația componentei τ_{22}, pe raza secțiunii normale, la axa unei conducte curbe (cu secțiune constantă).

în care:

$p_d = \rho \times \frac{w_i^2}{2}$ este presiunea dinamică, iar $K < 1$ coeficient dependent de înclinarea locală a liniei de curent. Pentru conducte rectilinii cu secțiune constantă $K = 0$, pentru ajutaje convergente (fig. 5 b), pe linia de curent care are, local, înclinarea α_i, față de axa geometrică a ajutajului, $K = \frac{1}{4} \sin^2(2\alpha_i)$, iar pentru ajutaje divergente (fig. 5 c), $K = -\frac{1}{4} \sin^2(2\alpha_i)$.

Rezultă că, la ajutajul convergent, presiunea măsurată la perete este mai mare decît presiunea măsurată pe axa ajutajului (fig. 5 d) ($\tau_{22}(\alpha_i = \alpha) < \tau_{22}(\alpha_i = 0)$), iar la ajutajul divergent, presiunea măsurată la perete este mai mică decît presiunea de pe axa ajutajului.

Datorită apariției suprapresiunii la peretele ajutajului convergent, respectiv a depresiunii la peretele ajutajului divergent, se poate manifesta umflarea, respectiv subțierea venei de fluid vîscos, la ieșirea din ajutaj.

b_3. *Conductă curbă cu secțiune constantă*

În deosebi la curgerea fluidelor care manifestă efect de tensiune normală, datorită curburii liniei de curent, apare o tensiune normală suplimentară, perpendiculară în fiecare punct, pe tangenta la linia de curent. Din acest motiv, componenta normală a tensiunii orientată pe direcția curgerii va diferi de componentele tensiunii din planul normal la linia de curent.

Se poate scrie că într-un punct al traiectoriei unui anumit fluid în mișcare (fig. 6):

$$\tau_{22}(x_2) \approx \tau_{33}(x_2) = \tau_{11}(x_2) + \Phi_2(x_2, R_c) \qquad (47)$$

în care $\Phi_2(x_2, R_o)$ este o funcție ce depinde de natura fluidului vîscoelastic (îndeosebi de comportarea sa elastică), precum și de curbura liniei de curent și de poziția acesteia din urmă față de axa conductei.

Din relația (47) rezultă cu ușurință că:

$$\tau_{22}(x_2 = +R) \neq \tau_{22}(x_2 = 0) \neq \tau_{22}(x_2 = -R)$$

Prin urmare, în cazul curgerii unui fluid cu efect de tensiune normală printr-o conductă curbă, tensorul componentelor normale ale tensiunii nu este un tensor sferic.

Curgerea fluidelor vîscoelastice prin conducte curbe aduce importante avantaje economice [10].

b_4. *Curgere de forfecare pură*

În cazul solicitării fluidului la forfecare pură, se poate scrie că [11, 12]:

$$\left.\begin{aligned} \tau_{12} &= \tau \cdot \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right) \\ \tau_{11} &= a + F_1\left(\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2\right) \\ \tau_{22} &= a + F_2\left(\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2\right) \\ \tau_{33} &= a \end{aligned}\right\} \qquad (48)$$

în care F_1 și F_2 sînt funcții.

Din relațiile (48) reiese, evident, că tensorul tensiunii nu este izotrop și depinde de cinematica mișcării.

Concluzii

În cazul fluidelor cu viscozitate mare și, îndeosebi, în cazul fluidelor nenewtoniene, datorită efectelor disipative și variației vitezei de curgere, tensorul componentelor normale ale tensiunii nu este un tensor sferic. Deoarece între componentele tensiunii pe cele trei direcții nu există, în general, o relație de dependență liniară, înseamnă că nu se pot trage concluzii asupra presiunii de pe direcția curgerii măsurînd presiunea la perete (în planul perpendicular la direcția curgerii).

Prin urmare, în special în cazul fluidelor nenewtoniene, nu este permis să se tragă concluzii asupra debitului, pe baza măsurării variației presiunii pe perete, deoarece nu poate fi eliminată (într-un mod simplu), din valoarea măsurată, influența cinematicii locale. Presiunea măsurată la peretele unui ajutaj convergent sau divergent reflectă în și mai mică măsură presiunea de pe direcția curgerii, decît măsurările efectuate la peretele unei conducte cilindrice; aceasta se datorește efectelor puternice ale cinematicii locale în cazul ajutajelor.

Sînt necesare relații care să permită evaluarea presiunii de pe direcția curgerii în funcție de presiunea măsurată la perete, relații care să țină seamă și de efectele de disipare de căldură.

Bibliografie

1. Schümmer, P. În: Chem. Ing. Techno, **38**, nr. 3, 1966, p. 226.
2. Coleman, B. D., Noll W. În: Reviews of Modern Phisics, **33**, nr. 2, 1961, p. 239–249.
3. Reiner, M. În: American J. Mathematics, **67**, 1945, p. 350–362.
4. Rivlin, R. S. În: Nature, **160**, 1947, p. 611–613.
5. Rivlin, R. S., Ericksen, J. L. În: J. Rational Mechanics Analysis, **4**, nr. 2, mart. 1955, p. 324–350.
6. Schwarz, V. H. și Bruce, C. În: Chem. Eng. Sci. **24**, febr. 1969, p. 399–413.
7. Coleman, B. D. și Noll, W. În: Archive for Rational Mechanics and Analysis, **6**, nr. 5, 1960, p. 355–370.
8. Oroveanu, T. În: Mecanica fluidelor viscoase, Acad. R.S.R., București, 1967, p. 29–30.
9. Bratu, Em. A. Operații și utilaje în industria chimică, **1**, Ed. tehnică, București, 1960, p. 229.
10. Walters, K. și Barnes, H. A. În: Nature, **216**, 1967, p. 366.
11. Coleman, B. D., Noll, W. În: J. Applied Physics, **30**, nr. 10, 1959, p. 1508–1512.
12. Schümmer, R. În: Chem. Ing. Techn., **39**, nr. 19, 1967, p. 1130.

COLOCVIUL C.E.E. CU PRIVIRE LA PROBLEMELE MEDIULUI *

În conformitate cu rezoluțiile 5 (XXII) și 7 (XXV) ale Comisiei Economice pentru Europa de pe lîngă Organizația Națiunilor Unite, a avut loc la Praga, între 2 și 15 mai 1971, Colocviul cu privire la problemele mediului înconjurător. Colocviul a analizat situația și problemele actuale ale mediului înconjurător, punînd accentul pe sectoarele de activitate și zonele geografice care ridică probleme deosebite sub acest aspect și pe examinarea mijloacelor de organizare a mediului prin acțiuni la nivel național și internațional. Discuțiile au fost completate cu călătorii de studiu în regiunile industrializate: Ostrava (R.S.S.C.) și Katowice (R.P.P.).

În cadrul Colocviului, au fost discutate, următoarele probleme, trasîndu-se anumite concluzii de o deosebită importanță pentru protejarea mediului înconjurător.

ASPECTE GENERALE

Creșterea populației, intensificarea producției industriale și agricole, urbanizarea, dezvoltarea transporturilor și a consumului conduce la conflicte cu elementele naturale. Aceste conflicte, tind întotdeauna să rupă vechiul și relativ stabilul echilibru ecologic, și, implicit, să aducă prejudicii nivelului de trai într-o accepțiune mai largă, din care face parte și calitatea mediului înconjurător. Aceste conflicte nu se datoresc proceselor de industrializare și de urbanizare, care în sine constituie factorii determinanți ai creșterii bunăstării materiale, ci își au originea într-o defectuoasă gospodărire a resurselor naturale. Pînă nu de mult, trecîndu-se cu prea multă ușurință peste efectele dezavantajoase ale producției și consumului asupra mediului natural, adoptarea deciziilor de ordin economic se făcea pe baza unui instrumentar analitic incomplet, ca urmare a ignorării valorii reale a unor bunuri, care nu se lasă evaluate în prețuri.

Apare, deci, necesitatea de a defini criterii analitice, care să țină cont de efectele secundare și de consecințele sociale pe termen lung ale activităților de producție și de consum, și de a crea o știință a mediului care să ofere statelor un instrument de bază pentru elaborarea unor căi de dezvoltare generală armonioasă. Criteriile de gospodărire a mediului ambiant diferă de cele uzuale din sectoarele productive; ele trebuie să permită o utilizare rațională a resurselor cu respectarea echilibrelor ecologice, privind problemele în lumina unei morale noi, conform cu care omul trebuie să devină un gardian al resurselor naturale, pentru a satisface atît nevoile generației prezente, cît și pe cele ale generațiilor viitoare.

Acțiunile de remediere sau de prevenire a daunelor aduse mediului reclamă cheltuieli reale din partea societății, dar acest lucru nu trebuie privit ca un factor care grevează asupra dezvoltării economice. Amenajarea mediului este compatibilă cu dezvoltarea, iar rezolvarea problemelor legate de mediu va permite o creștere în timp a nivelului de trai.

O politică completă cu privire la problema mediului impune nu numai o legislație detaliată fundamentată științific și un mecanism instituțional, ci și o organizare suplă, capabilă să se adapteze evoluției condițiilor sociale, economice și tehnice. În acest sens sînt necesare cercetări de mare amploare pe plan național și internațional, care să permită punerea la punct a unor tehnici perfecționate corespunzătoare aspectelor multidisciplinare pe care le ridică gospodărirea mediului; alături de aceasta, sînt necesare elaborarea și experimentarea unor metode de evaluare integrată, care, cu aplicare la problemele mediului, să permită abordarea acestora în mod sistematic și judicios, ceea ce impune o cooperare internațională sub formă de informare și colaborare între țări. În acest sens, este necesar să se facă deosebirea între problemele naționale și cele internaționale, responsabilitatea principală revenindu-le guvernelor naționale, în timp ce cooperarea pe plan internațional trebuie să constituie, pe de o parte, un mijloc de facilitare a adoptării măsurilor pe plan național, iar pe de alta, de armonizare a măsurilor adoptate pe plan internațional. Noul organ creat „Consiliul guvernamental al țărilor din cadrul CEE pentru problemele mediului", urmează să procedeze la integrarea activităților pe sectoare și să inițieze studiile interdisciplinare.

* Volum editat de Organizația Națiunilor Unite New-York, 1971, 418 pag.

SECTOARE – PROBLEMĂ ȘI ZONE – PROBLEMĂ

Activitățile acuzate în principal de perturbarea și degradarea mediului natural sînt industria, prin sectoarele ei de bază — energetic, minier, metalurgic, chimic, petrochimic, al construcțiilor și materialelor de construcție, urbanizarea și transporturile, ca fenomene direct corelate cu industrializarea, și, de dată mai recentă, agricultura și silvicultura, prin intensificarea și centralizarea exploatării solurilor. Toate aceste sectoare ridică multe probleme care își așteaptă încă rezolvarea, atît sub aspectul dezvoltării lor în viitor, cît și sub aspectul remedierii daunelor provocate în decursul timpurilor în anumite zone geografice cu activități specifice intense.

Sectorul energetic, în continuă creștere, constituie una dintre sursele importante de degradare a mediului, începînd cu industria extractivă a purtătorilor primari de energie, trecînd la producția de energie electrică și pînă la distribuție și consum. În afară de generarea unor dezechilibre ecologice prin activitatea de exploatare și prin construcții (baraje, linii de înaltă tensiune), acest sector contribuie întotdeauna la poluarea atmosferei prin bioxidul de sulf din gazele de ardere, prafurile de cărbune și cenușile antrenate, precum și la o încălzire nocivă a cursurilor de apă. În ceea ce privește poluarea aerului speranțe mari se pun în dezvoltarea în viitor a centralelor nucleare (care, însă, ridică și ele problema distrugerii deșeurilor radioactive și problema încălzirii apelor) ca și în utilizarea unor combustibili cu un conținut redus de sulf. În acest sens, accentul se pune pe continuarea cercetărilor pentru elaborarea unor tehnologii optime de desulfurare a combustibililor și a unor noi tehnici de răcire (îndeosebi cu ajutorul turnurilor răcite cu aer).

Sectorul metalurgic a înregistrat, în multe țări, datorită măsurilor legislative și tehnologice, o diminuare sensibilă a daunelor aduse mediului, printre care cele mai importante sînt poluarea aerului cu gaze (SO_2, F_2, Cl_2 etc.) și prafuri volatile, poluarea apei prin săruri, suspensii și căldură și daunele aduse sănătății omului prin zgomote și vibrații. Aici, accentul se pune pe elaborarea unor procedee mai eficace de tratare a apelor reziduale, în vederea recirculării lor, precum și pe eliminarea integrală a prafurilor roșii și a fluorului din emisiunile gazoase. Se consideră, de asemenea, oportun a se trece la recuperarea sub formă de energie a cantităților mari de căldură pierdute în procesele metalurgice, ca și la un amplu studiu al toxicității diverselor tipuri de prafuri și gaze puse în libertate de diferitele întreprinderi metalurgice. Reducerea zgomotului în industria metalurgică, în general, și în cea siderurgică în mod special pune probleme a căror rezolvare este foarte dificilă din punct de vedere tehnic, dar este absolut necesară continuarea eforturilor în această direcție.

Industria chimică și petrochimică. Cu toate măsurile tehnice și legislative luate pînă acum, rapida dezvoltare a acestor ramuri ale economiei generează în permanență noi probleme, ale căror efecte globale nu pot fi evaluate deseori decît după trecerea unui timp mai îndelungat. Printre daunele aduse mediului ambiant, industria chimică și cea petrochimică se fac vinovate de:

— poluarea atmosferei prin emisiunile de produse organice (hidrocarburi, derivați cloruranți), produse anorganice (oxizi de sulf, azot, carbon, compuși cloruranți și fluoruranți), de prafuri (printre care compuși de metale grele) și aerosoli;

COLOCVIUL C.E.E. CU PRIVIRE LA PROBLEMELE MEDIULUI *

În conformitate cu rezoluțiile 5 (XXII) și 7 (XXV) ale Comisiei Economice pentru Europa de pe lîngă Organizația Națiunilor Unite, a avut loc la Praga, între 2 și 15 mai 1971, Colocviul cu privire la problemele mediului înconjurător. Colocviul a analizat situația și problemele actuale ale mediului înconjurător, punînd accentul pe sectoarele de activitate și zonele geografice care ridică probleme deosebite sub acest aspect și pe examinarea mijloacelor de organizare a mediului prin acțiuni la nivel național și internațional. Discuțiile au fost completate cu călătorii de studiu în regiunile industrializate: Ostrava (R.S.S.C.) și Katowice (R.P.P.).

În cadrul Colocviului, au fost discutate, următoarele probleme, trasîndu-se anumite concluzii de o deosebită importanță pentru protejarea mediului înconjurător.

ASPECTE GENERALE

Creșterea populației, intensificarea producției industriale și agricole, urbanizarea, dezvoltarea transporturilor și a consumului conduce la conflicte cu elementele naturale. Aceste conflicte, tind întotdeauna să rupă vechiul și relativ stabilul echilibru ecologic, și, implicit, să aducă prejudicii nivelului de trai într-o accepțiune mai largă, din care face parte și calitatea mediului înconjurător. Aceste conflicte nu se datoresc proceselor de industrializare și de urbanizare, care în sine constituie factorii determinanți ai creșterii bunăstării materiale, ci își au originea într-o defectuoasă gospodărire a resurselor naturale. Pînă nu de mult, trecîndu-se cu prea multă ușurință peste efectele dezavantajoase ale producției și consumului asupra mediului natural, adoptarea deciziilor de ordin economic se făcea pe baza unui instrumentar analitic incomplet, ca urmare a ignorării valorii reale a unor bunuri, care nu se lasă evaluate în prețuri.

Apare, deci, necesitatea de a defini criterii analitice, care să țină cont de efectele secundare și de consecințele sociale pe termen lung ale activităților de producție și de consum, și de a crea o știință a mediului care să ofere statelor un instrument de bază pentru elaborarea unor căi de dezvoltare generală armonioasă. Criteriile de gospodărire a mediului ambiant diferă de cele uzuale din sectoarele productive; ele trebuie să permită o utilizare rațională a resurselor cu respectarea echilibrelor ecologice, privind problemele în lumina unei morale noi, conform cu care omul trebuie să devină un gardian al resurselor naturale, pentru a satisface atît nevoile generației prezente, cît și pe cele ale generațiilor viitoare.

Acțiunile de remediere sau de prevenire a daunelor aduse mediului reclamă cheltuieli reale din partea societății, dar acest lucru nu trebuie privit ca un factor care grevează asupra dezvoltării economice. Amenajarea mediului este compatibilă cu dezvoltarea, iar rezolvarea problemelor legate de mediu va permite o creștere în timp a nivelului de trai.

O politică completă cu privire la problema mediului impune nu numai o legislație detaliată fundamentată științific și un mecanism instituțional, ci și o organizare suplă, capabilă să se adapteze evoluției condițiilor sociale, economice și tehnice. În acest sens sînt necesare cercetări de mare amploare pe plan național și internațional, care să permită punerea la punct a unor tehnici perfecționate corespunzătoare aspectelor multidisciplinare pe care le ridică gospodărirea mediului; alături de aceasta, sînt necesare elaborarea și experimentarea unor metode de evaluare integrată, care, cu aplicare la problemele mediului, să permită abordarea acestora în mod sistematic și judicios, ceea ce impune o cooperare internațională sub formă de informare și colaborare între țări. În acest sens, este necesar să se facă deosebirea între problemele naționale și cele internaționale, responsabilitatea principală revenindu-le guvernelor naționale, în timp ce cooperarea pe plan internațional trebuie să constituie, pe de o parte, un mijloc de facilitare a adoptării măsurilor pe plan național, iar pe de alta, de armonizare a măsurilor adoptate pe plan internațional. Noul organ creat „Consiliul guvernamental al țărilor din cadrul CEE pentru problemele mediului", urmează să procedeze la integrarea activităților pe sectoare și să inițieze studiile interdisciplinare.

* Volum editat de Organizația Națiunilor Unite New-York, 1971, 418 pag.

SECTOARE – PROBLEMĂ ȘI ZONE – PROBLEMĂ

Activitățile acuzate în principal de perturbarea și degradarea mediului natural sînt industria, prin sectoarele ei de bază — energetic, minier, metalurgic, chimic, petrochimic, al construcțiilor și materialelor de construcție, urbanizarea și transporturile, ca fenomene direct corelate cu industrializarea, și, de dată mai recentă, agricultura și silvicultura, prin intensificarea și centralizarea exploatării solurilor. Toate aceste sectoare ridică multe probleme care își așteaptă încă rezolvarea, atît sub aspectul dezvoltării lor în viitor, cît și sub aspectul remedierii daunelor provocate în decursul timpurilor în anumite zone geografice cu activități specifice intense.

Sectorul energetic, în continuă creștere, constituie una dintre sursele importante de degradare a mediului, începînd cu industria extractivă a purtătorilor primari de energie, trecînd la producția de energie electrică și pînă la distribuție și consum. În afară de generarea unor dezechilibre ecologice prin activitatea de exploatare și prin construcții (baraje, linii de înaltă tensiune), acest sector contribuie întotdeauna la poluarea atmosferei prin bioxidul de sulf din gazele de ardere, prafurile de cărbune și cenușile antrenate, precum și la o încălzire nocivă a cursurilor de apă. În ceea ce privește poluarea aerului speranțe mari se pun în dezvoltarea în viitor a centralelor nucleare (care, însă, ridică și ele problema distrugerii deșeurilor radioactive și problema încălzirii apelor) ca și în utilizarea unor combustibili cu un conținut redus de sulf. În acest sens, accentul se pune pe continuarea cercetărilor pentru elaborarea unor tehnologii optime de desulfurare a combustibililor și a unor noi tehnici de răcire (îndeosebi cu ajutorul turnurilor răcite cu aer).

Sectorul metalurgic a înregistrat, în multe țări, datorită măsurilor legislative și tehnologice, o diminuare sensibilă a daunelor aduse mediului, printre care cele mai importante sînt poluarea aerului cu gaze (SO_2, F_2, Cl_2 etc.) și prafuri volatile, poluarea apei prin săruri, suspensii și căldură și daunele aduse sănătății omului prin zgomote și vibrații. Aici, accentul se pune pe elaborarea unor procedee mai eficace de tratare a apelor reziduale, în vederea recirculării lor, precum și pe eliminarea integrală a prafurilor roșii și a fluorului din emisiunile gazoase. Se consideră, de asemenea, oportun a se trece la recuperarea sub formă de energie a cantităților mari de căldură pierdute în procesele metalurgice, ca și la un amplu studiu al toxicității diverselor tipuri de prafuri și gaze puse în libertate de diferitele întreprinderi metalurgice. Reducerea zgomotului în industria metalurgică, în general, și în cea siderurgică în mod special pune probleme a căror rezolvare este foarte dificilă din punct de vedere tehnic, dar este absolut necesară continuarea eforturilor în această direcție.

Industria chimică și petrochimică. Cu toate măsurile tehnice și legislative luate pînă acum, rapida dezvoltare a acestor ramuri ale economiei generează în permanență noi probleme, ale căror efecte globale nu pot fi evaluate deseori decît după trecerea unui timp mai îndelungat. Printre daunele aduse mediului ambiant, industria chimică și cea petrochimică se fac vinovate de:

— poluarea atmosferei prin emisiunile de produse organice (hidrocarburi, derivați cloruranți), produse anorganice (oxizi de sulf, azot, carbon, compuși cloruranți și fluoruranți), de prafuri (printre care compuși de metale grele) și aerosoli;

— poluarea apelor datorită produselor petroliere, compuşilor organici şi anorganici (acizi, săruri, fenoli) şi suspensiilor solide;

— contaminarea solurilor prin infiltrarea produselor petroliere, detergenţilor, pesticidelor, cu efecte importante asupra sistemelor ecologice şi, în final, asupra alimentaţiei omului;

— creşterea cantităţii de deşeuri nedegradabile în circuitul natural, ca urmare a creşterii consumului de ambalaje şi produse din materiale plastice.

De aici, rezultă necesitatea ca procesele de fabricaţie şi produsele chimice să fie supuse nu numai unui control complex, ci să constituie un obiect de studiu şi de cercetare pe termen lung, în vederea rezolvării următoarelor probleme:

— crearea unor instalaţii de epurare capabile să elimine de la sursă substanţele nocive din gazele reziduale şi efluenţii lichizi, prin perfecţionarea metodelor industriale de absorbţie a oxizilor de azot, bioxidului de sulf, hidrogenului sulfurat, monoxidului de carbon, elaborarea unor procedee eficiente de separare a prafurilor şi aerosolilor, a unor procedee de defenolizare şi desalifiere a apelor reziduale şi a unor metode perfecţionate de tratare a gazelor de combustie, în vederea transformării poluanţilor în subproduse reutilizabile;

— încurajarea producţiei de materiale plastice şi detergenţi degradabili în mediul natural; încurajarea întreprinderilor care nu folosesc decît apă recirculată şi a celor care folosesc linii tehnologice etanşe, combustibili „curaţi" şi sisteme de desprăfuire electrostatică.

În acelaşi sens se semnalează necesitatea creşterii cu 10—20% a investiţiilor pentru purificarea apelor reziduale, pentru a evita o vătămare gravă a mediului.

Industria construcţiilor şi industriile conexe modifică şi fasonează în modul cel mai activ mediul înconjurător. Perturbările aduse de procesul de construcţie sînt de două feluri: a) cele legate de obţinerea materialelor de construcţie şi a lucrărilor de construcţie: zgomotele şi vibraţiile datorită transporturilor, a maşinilor de lucru şi a construcţiilor metalice; poluarea aerului datorită prafurilor şi bioxidului de sulf din gazele de ardere; poluarea solului şi a apelor; degradarea drumurilor datorită traficului intens de maşini grele; devastarea elementelor naturale prin carierele rămase nereamenajate şi prin efectul lor asupra sistemelor ecologice; b) perturbările provocate prin produsele finite ale industriei construcţiilor, cum sînt: incoerenţa relaţiilor spaţiale şi funcţionale între elementele construite, estetica insuficientă a ansamblurilor construite, absenţa elementelor naturale, condiţii climatice necorespunzătoare (umbră, curenţi de aer).

Măsurile de remediere, respectiv de evitare a acestor daune sînt tehnic posibile atît prin impunerea unui „comportament" adecvat al întreprinderilor pe şantiere şi în exploatări, cît şi prin asigurarea unei simbioze între elementele construite şi elementele naturale. Deoarece influenţa acestor măsuri asupra costurilor nu ajunge la cote prohibitive, luarea acestor măsuri se impune de urgenţă.

Sectorul transporturilor ridică probleme foarte variate legate de zgomotul produs de diferitele categorii de vehicule, poluarea aerului, prin gazele de eşapament şi prin combustie incompletă, poluarea apelor, prin evacuarea produselor petroliere şi a uleiurilor uzate, precum şi de consumul de teren pentru drumuri, aeroporturi, parcări, în defavoarea zonelor verzi. Rezolvarea acestor probleme este dificilă, atît sub aspect tehnic, cît şi economic. Se impun un control şi o schimbare a înseşi concepţiei constructive a vehiculelor pentru transportul terestru, aerian şi maritim, punerea la punct a unor motoare „nepoluante", epurarea gazelor de eşapament, studiul carburanţilor sub aspectul determinării corespondenţei între motoare şi carburanţi, care să asigure o poluare minimă şi dezvoltarea unor sisteme eficace de transport în comun în centrele urbane.

Sectorul de eliminare a deşeurilor este sectorul care are ca obiectiv suprimarea consecinţelor negative ale producţiei şi ale consumului, prin evacuarea şi distrugerea sistematică şi eficace a deşeurilor solide, pentru a evita efectele nocive asupra mediului şi a sănătăţii omului. Într-un sens mai larg, noţiunea de deşeu cuprinde în egală măsură, chiar dacă indirect, şi deşeurile gazoase, lichide şi solide provenite din distrugerea deşeurilor primare. Afectînd industria, agricultura şi centrele locuite, acţiunile întreprinse pentru eliminarea deşeurilor trebuie să fie concepute ca un proces integrat, care să cuprindă toate tipurile de deşeuri, urmărind tratarea lor direct la sursă, reducerea cantităţii de deşeuri generate, valorificarea şi reciclarea lor. Sînt necesare eforturi comune ale industriei şi ale organelor publice în vederea elaborării unor soluţii optime pentru evacuarea, distrugerea sau prelucrarea deşeurilor, pentru organizarea unor servicii regionale complete de eliminare a deşeurilor, şi accentuarea cercetărilor legate de definirea aspectelor economice ale eliminării deşeurilor. Concomitent se impune adoptarea unor regulamente, norme şi măsuri de control obligatorii.

Agricultura şi silvicultura determină în mare măsură caracterul unor zone întinse ale mediului natural, pe care le exploatează pentru a crea produse alimentare, lemn şi alte materii prime. Tendinţa de industrializare a acestor ramuri, prin mecanizare şi chimizare, ca şi prin centralizarea exploatării pămînturilor, accentuează daunele aduse mediului natural, care se manifestă prin perturbarea echilibrelor ecologice, climatice, geologice, diminuarea varietăţii florei şi faunei, eroziunea, degradarea şi poluarea solurilor, contaminarea apelor, degradarea calităţii recreative şi estetice a mediului rural. La rîndul lor, agricultura, silvicultura şi piscicultura sînt victimele atît ale altor sectoare de activitate, care contribuie la creşterea lentă, dar constantă, a conţinutului de compuşi toxici în soluri, la creşterea temperaturii şi la scăderea conţinutului de oxigen al cursurilor de apă, cît şi ale ruperii echilibrului natural. Pentru a salvgarda calitatea solurilor, apelor şi aerului, se consideră necesare acţiuni multiple şi susţinute, cum ar fi, de exemplu: a) planificarea complexă a valorificării regimurilor agricole şi forestiere în scopuri multiple, îmbinînd măsurile de dezvoltare a economiei rurale şi forestiere cu cele de protecţie a sistemelor naturale, în vederea ameliorării mediului în ansamblul lui şi asigurării spaţiilor necesare pentru recreaţie şi locuinţe; b) aplicarea pe scară din ce în ce mai mare a metodelor biologice şi agrotehnice în vederea limitării degradării solurilor ca urmare a unei utilizări masive şi nejudicioase de pesticide; c) studiul evacuării deşeurilor şi al reciclării gunoaielor (solide şi lichide) din marile exploatări zootehnice pe terenuri de slabă productivitate; d) întocmirea unui atlas al Europei, care să ilustreze aspectele cu privire la relief, climă, soluri (inclusiv eroziunea acestora), flora, fauna, valorificarea solurilor, repartiţia culturilor, zonele protejate, zonele de locuit, industriile poluante, cursurile de apă poluate, zonele terestre şi maritime poluate, populaţia urbană şi rurală.

Zonele-problemă, în care mediul a suferit deteriorări ca urmare a unei gospodăriri defectuoase de-a lungul anilor, impun cu toate diferenţele în caracteristicile perturbărilor, măsuri de corecţie cu trăsături comune.

Sub aspectul evitării dezvoltării monocentrice excesive, care duce la o degradare şi mai accentuată a mediului (analizate pe problemele ce se ridică în zone metropolitane Marsilia — Aix — Fos, Franţa) ideea fundamentală este găsirea unei formule de promovare a structurilor regionale, capabile să satisfacă cerinţele economice viitoare, alături de necesităţile populaţiei în ceea ce priveşte asigurarea unui mediu de calitate corespunzătoare. În regiunile puternic industrializate exploatate în trecut (analizate pe exemplul regiunii industriale, Silezia superioară, Polonia), simpla protecţie a peisajului sau reintegrarea sa în cultivare nu este suficientă, impunîndu-se promovarea unor iniţiative creatoare în vederea realizării unui mediu care să ofere locuitorilor condiţii convenabile de locuit şi de odihnă. Rezolvarea problemelor ce apar în entităţile ecologice, cum sînt bazinele fluviale (discutate pe exemplul poluării fluviului, Potomac SUA), nu poate veni decît de la creerea unor organisme capabile să asigure prelucrarea tuturor deşeurilor lichide şi solide, ceea ce constituie, la rîndul său, un mijloc de realizare a unor economii în faza de epurare a apelor pentru consum, precum şi un mijloc de rezolvare a problemelor unor ţări aşezate pe cursul inferior al unor fluvii. Aspectele pe care le ridică turismul de masă în unele regiuni rurale (coasta iugoslavă a Adriaticii), ca şi în zonele de valoare şi interes istoric (Italia), impun o planificare şi o organizare integrată, în vederea prevenirii degradării zonelor de interes turistic. Conservarea şi restaurarea construcţiilor de valoare istorică necesită o analiză selectivă care să ţină cont de valoarea lor pentru societatea contemporană, cît şi cea viitoare, în corelare cu costul lucrărilor de restaurare.

Concluzii generale asupra sectoarelor-problemă şi zonelor-problemă

— Activitatea fundamentală în cadrul îmbunătăţirii sistematice a politicii de gospodărire a mediului o constituie amenajarea teritorială pe scară locală şi „supralocală" (regională şi

națională), care trebuie să facă parte dintr-o concepție integrată de amenajare a mediului.
— Fiecare nou amplasament de activitate industrială sau de orice altă natură, care aduce cu sine perturbări ale mediului ambiant, trebuie să fie precedat de un studiu amplu al mediului în ansamblul lui, în special atunci cînd este vorba de amplasarea unor centrale electrice, uzine chimice, întreprinderi metalurgice sau de lucrări de infrastructură.
— Măsurile luate pentru asigurarea calității mediului trebuie să se extindă asupra tuturor fazelor complexului de prelucrări (de la materii prime, producție, pînă la distribuție și consum).
— Este necesar să fie susținute proiectele și construcțiile care urmăresc creerea unor uzine „curate" sau a unor localități cu împrejurimi curate, încurajîndu-se metode de construcție perfecționate, care să afecteze cît mai puțin mediul ambiant.
— Măsurile cu privire la calitatea mediului trebuie să fie armonizate atît cu resursele economice și tehnice, cît și cu cerințele specifice ale fiecărei regiuni în parte.
— În centrul atenției trebuie să stea: reciclarea și revalorificarea resurselor materiale, atît în faza de producție, cît și în cea de consum, astfel încît să poată fi realizată cît mai curînd posibil o economie „ciclică" în locul economiei „liniare"; sînt necesare măsuri pentru încurajarea producerii și consumului de produs care, după utilizare, să poată fi reintegrate într-un circuit industrial sau natural.
— Este necesară o legislație eficace, care să creeze, pentru unitățile care produc daune peisajului sau echilibrului natural, obligația unei restaurări satisfăcătoare a caracteristicilor mediului.
— Pentru zonele care interesează țări învecinate, cum sînt marile interioare, bazinele fluviale, culoarele aeriene care ridică probleme specifice, dar care depășesc granițele unui stat, este necesară elaborarea unor acorduri care să asigure protecția mediului în condiții satisfăcătoare pentru toate părțile cointeresate și să se studieze posibilitatea elaborării unor planuri regionale de prevenire și de luptă împotriva poluării acestor zone.
— Sînt necesare măsuri pentru a împiedica degradarea, sub orice formă a solului, în vederea restabilirii productivității pămînturilor degradate, asigurării unei exploatări optime a solurilor neproductive și conservării judicioase a resurselor genetice mondiale.

În ceea ce privește ocrotirea zonelor rurale și a zonelor naturale, industriile trebuie să includă în calcul influența pe care ele o exercită asupra populației rurale, asupra producției agricole, a pescuitului și pășunatului.

În pofida presiunii din ce în ce mai mari exercitate de explozia demografică și de creștere a activităților industriale, este necesar să se apere productivitatea, diversitatea și echilibrul ecosistemelor și al întregii biosfere. Utilizarea rațională pe termen lung a resurselor naturale, inclusiv reciclarea lor, trebuie să devină un principiu fundamental al activității umane, ca și baza legislațiilor naționale cu privire la resursele naturale. O atenție deosebită urmează să fie acordată protecției regiunilor în care se află biotopi naturali unici sau monumente de interes cultural.

DIFERITE MIJLOACE DE AMELIORARE A MEDIULUI PRIN ACȚIUNI LA NIVEL NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL

Necesitatea ameliorării mijloacelor de informații asupra mediului la nivel național și internațional

Adoptarea unor hotărîri judicioase asupra deciziilor care să ducă la facilitarea și coordonarea schimbului de informații presupune determinarea cu precizie a genului de informații necesare fiecărei țări în parte ca și organizațiilor centrale. Pentru ca aceste informații să se prezinte la nivel internațional este deosebit de important să fie elaborat un glosar internațional, care să cuprindă indicații asupra măsurilor și metodelor optime de amenajare a mediului. Un studiu critic al numeroaselor sisteme posibile de obținere și de difuzare a informațiilor, ca și o analiză critică a sistemelor de informații ale altor instituții interguvernamentale, guvernamentale și neguvernamentale, sub aspectul capacității lor de a satisface necesarul de informații cu privire la problemele mediului, va putea duce la îmbunătățirea și raționalizarea schimbului de informații în cadrul Comisiei Economice pentru Europa.

Probleme de planificare operațională cu privire la mediu

Integrarea măsurilor cu privire la amenajarea mediului presupune o coordonare efectivă atît pe orizontală, între diferitele ministere și sectoare interesate, cît și pe verticală, între organele de conducere la nivel central, intermediar și local. Un rol hotărîtor în realizarea politicii de gospodărire integrată a mediului le revine organelor locale, ale căror structură trebuie să asigure eliminarea decalajului între progresul tehnic și politica de gospodărire a mediului. Deosebit de importantă este problema creării unui mecanism instituțional de planificare în problemele mediului, care, însă, să fie în măsură să asigure libertatea aportului creator individual al arhitecților peisagiști și al savanților. Definirea politicii cu privire la mediu impune o activitate de cercetare integrată sub aspect tehnic, științific, social, economic, statistic și de gospodărire. Un aspect de importanță capitală este crearea unui sistem educațional, unificat și integrat, fundamentat științific, care să vizeze toate grupele de vîrstă ale populației, astfel încît fiecare cetățean să devină conștient de faptul că mediul reprezintă o bogăție socială și să-și asume partea sa de responsabilitate în gospodărirea lui.

Aspecte ale politicii de investiții, alte aspecte economice ale ameliorării mediului

În politica economică actuală cu privire la problemele mediului, se constată influența unor factori foarte diferiți. cum sînt: condițiile sociale, condițiile ecologice, prioritățile admise de fiecare țară sau regiune în parte, neexistînd un sistem pentru calculul volumului optim de investiții pentru gospodărirea integrată a mediului. În țările cu economii planificate, investițiile sînt realizate prin transfer din fondurile centralizate în cadrul investițiilor pentru fiecare unitate în parte, fiind instituită responsabilitatea financiară și fiscală a întreprinderilor pentru daunele aduse mediului. În unele țări se constată tendința de a crea fonduri de finanțare autonomă pentru problemele mediului. În țările cu economie de piață, mecanismul financiar-economic nu funcționează încă corect. Există propuneri conform cărora „bunurile mediului" să fie incluse în sistemele de prețuri, ca și altele, care prevăd repartizarea costurilor între producător și consumator. Un cadru juridic fundamental în domeniul problemelor legate de mediu și un sistem dozat de regulamente și tarife și de stimulare a proceselor de fabricație și a produselor nedăunătoare poate duce la o rezolvare rațională a problemelor mediului. Datorită valorii stimulative reduse se consideră că sistemul bazat pe subvenții de la buget nu poate constitui metoda principală de finanțare, dar poate constitui, în unele cazuri particulare, o măsură prețioasă în completarea altor măsuri.

Considerîndu-se neoportună adoptarea unor norme unificate pe plan internațional și chiar național, ca urmare a faptului că limitele admisibile de noxe pot varia în timp și în spațiu în funcție de condițiile ecologice (capacitatea de absorbție a mediului și de dezvoltare tehnologică), se subliniază necesitatea elaborării unor principii generale și a unor acorduri ce urmează a fi adoptate pe plan internațional și care să permită atît o orientare, cît și găsirea unor soluții în caz de conflict. Avînd în vedere că anumite perturbări ale mediului pot avea repercursiuni peste frontierele naționale și interesează țările învecinate din zonele diferitelor mări sau bazinele fluviale, se consideră de interes comun rezolvarea problemelor la scară geografică, fiind de dorit un schimb de informații prealabile cu privire la măsurile pe care una dintre țări dorește să le adopte.

Instrumentarele economice adoptate nu trebuie să împieteze asupra condițiilor de egalitate în domeniul comerțului sau asupra dezvoltării economice a țărilor în curs de dezvoltare.

Din discuțiile purtate în cadrul Colocviului a rezultat cu claritate că în politica cu privire la mediu măsurile preventive sînt mai eficace și mai puțin costisitoare, decît măsurile de reparare a daunelor odată provocate.

Colocviul CEE de la Praga a constituit o manifestare importantă, care prin amplul material supus dezbaterilor, sub formă de studii, rapoarte, note și referate de specialitate, a permis un util schimb de păreri și de cunoștințe cu privire la problemele de interes comun legate de mediul ambiant și poate constitui punctul de plecare pentru studiile și activitățile viitoare.

● ● ● ●

Rezoluția Conferinței pe țară a inginerilor și tehnicienilor

Conferința pe țară a inginerilor și tehnicienilor, întrunită în zilele de 19—21 mai a.c., a analizat contribuția intelectualității tehnice la marile realizări obținute de poporul nostru și a stabilit sarcinile ce revin cadrelor tehnice pentru înfăptuirea, alături de toți oamenii muncii, a programului de construire a societății socialiste multilateral dezvoltate, adoptat de Congresul al X-lea al Partidului Comunist Român.

Cu entuziasm, Conferința și-a exprimat adeziunea deplină la ampla cuvîntare rostită de tovarășul Nicolae Ceaușescu — secretarul general al Partidului Comunist Român, președintele Consiliului de Stat, care, apreciind valoroasa participare a inginerilor, economiștilor, tehnicienilor și a celorlalți specialiști la construcția socialistă a țării, a trasat liniile directoare în desfășurarea activității intelectualității tehnice de promovare largă a progresului tehnic în toate domeniile, creșterea rolului și răspunderii acesteia în viața economică și socială a patriei noastre.

Intelectualitatea tehnică, prin reprezentanții săi la Conferință, s-a angajat să transpună în fapte orientările de mare importanță și sarcinile concrete privind dezvoltarea activității de creație originală, aplicarea cu consecvență și operativitate a cuceririlor științei și tehnicii, valorificarea cu maximum de eficiență a resurselor materiale și a potențialului uman, astfel încît, într-un timp cît mai scurt, România să ajungă la nivelul țărilor dezvoltate.

Conferința a aprobat activitatea Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor.

Activitatea obștească a inginerilor și tehnicienilor, desfășurată sub conducerea organizațiilor de partid, în cadrul și sub îndrumarea sindicatelor, a contribuit la rezolvarea sarcinilor politice, economice și sociale puse de partid în fața poporului în etapa actuală a făuririi societății socialiste multilateral dezvoltate în patria noastră.

Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, îndrumat de Consiliul Central al Uniunii Generale a Sindicatelor, colaborînd cu comitetele uniunilor sindicatelor pe ramuri, ministerele și organele centrale de stat, a desfășurat o activitate susținută în vederea modernizării tehnicii și organizării producției, perfecționării pregătirii cadrelor, stimulării creației tehnice originale și afirmării ei peste hotare.

În activitatea comisiilor inginerilor și tehnicienilor și a C.N.I.T. s-au manifestat și unele neajunsuri. Criticile făcute în cadrul conferinței în legătură cu neajunsurile privind activitatea economică din întreprinderi oglindesc și slaba activitate a unor comisii ale inginerilor și tehnicienilor. O lungă perioadă de timp multe comisii, atrăgînd un număr redus de cadre tehnice, au desfășurat o activitate formală, limitată la preocupări minore. În mică măsură au fost antrenați în munca obștească economiști, tehnicieni, maiștri și muncitori fruntași, precum și cadrele tehnice din agricultură.

Biroul Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor nu a îndrumat și sprijinit în suficientă măsură comisiile inginerilor și tehnicienilor și nu a urmărit aplicarea în producție a concluziilor reieșite din acțiunile și manifestările organizate împreună cu ministerele economice.

Conferința apreciază că sarcinile puse de Congresul al X-lea al partidului privind îndeplinirea planului cincinal pe perioada 1971—1975, de hotărîrile Comitetului Central al P.C.R. și cuprinse în cuvîntarea tovarășului Nicolae Ceaușescu, la deschiderea Conferinței pe țară a inginerilor și tehnicienilor, constituie un vast program de muncă pentru cadrele tehnico-inginerești. Datoria patriotică fundamentală a intelectualității tehnice este de a milita permanent, cu devotament și pasiune, sub conducerea organelor și organizațiilor de partid, pentru îndeplinirea ritmică a planului de stat în fiecare ramură a economiei naționale, la toți indicatorii, pentru valorificarea superioară a resurselor materiale și a potențialului uman, pentru ridicarea eficienței întregii activități economice.

1. Înfăptuirea măreților obiective de dezvoltare a patriei noastre pune cu acuitate problema valorificării superioare a resurselor materiale și a potențialului uman. Pentru economia noastră, problema esențială în actualul cincinal și în cincinalele următoare este de a obține o creștere substanțială a ponderii produselor cu un grad de prelucrare superioară, care înmagazinează o cantitate mai mare de muncă, de inteligență tehnică și, în același timp, duc la un consum minim de materii prime și materiale.

Pentru fiecare cadru tehnic *reducerea cheltuielilor materiale de producție* în actualul cincinal constituie o sarcină de mare răspundere profesională. Reducerea consumurilor de materii prime, materiale, energie pe unitate de produs, prin stabilirea unor consumuri specifice pe baze științifice, respectarea proceselor tehnologice, introducerea și generalizarea tehnologiilor moderne, reproiectarea unor produse, înlăturarea pierderilor tehnologice, folosirea deșeurilor și înlocuitorilor etc., constituie un cîmp

larg de afirmare a capacității profesionale a colectivelor de ingineri, tehnicieni și a celorlalte cadre din fiecare întreprindere și unitate economică. Sprijinite de sindicate, comisiile inginerilor și tehnicienilor trebuie să organizeze dezbateri largi cu cadrele de ingineri, tehnicieni, economiști, maiștri și muncitori fruntași, pentru a analiza costurile materiale de producție în comparație cu realizările obținute pe plan mondial, pentru a veni cu propuneri și soluții concrete în vederea unei judicioase folosiri a materiilor prime, materialelor, energiei, în scopul valorificării la un nivel superior a resurselor existente și eliminării risipei de bunuri materiale.

2. Cadrele tehnice din toate ramurile economiei naționale au datoria să se preocupe de *creșterea substanțială a productivității muncii*, condiție primordială a sporirii avuției și venitului național și a ajungerii din urmă a țărilor dezvoltate.

Ca organizatori ai producției și ai muncii, inginerii, tehnicienii, toți specialiștii, ajutați de comisiile inginerilor și tehnicienilor sînt chemați să analizeze cum sînt folosite mijloacele de producție, fondul de timp din fiecare întreprindere, secție și loc de muncă, să stabilească și să aplice măsuri concrete care să ducă la folosirea integrală a timpului de lucru, mecanizarea și automatizarea lucrărilor cu volum mare de muncă, reducerea pierderilor de timp datorită întreruperilor accidentale ale mașinilor și utilajelor.

3. În condițiile revoluției științifice și tehnice contemporane, intelectualitatea tehnică din țara noastră trebuie să considere ca o îndatorire patriotică, de înaltă responsabilitate profesională, sarcina de a milita neobosit pentru *însușirea și aplicarea realizărilor actuale ale progresului tehnic*, pentru ridicarea rolului științei și tehnicii românești în soluționarea problemelor complexe pe care le ridică programul de dezvoltare rapidă a economiei naționale.

Comisiile inginerilor și tehnicienilor să mobilizeze cadrele tehnice din institutele de cercetări, proiectări, institutele de învățămînt superior, compartimentele de concepție și laboratoarele din uzine pentru realizarea în termen și în condiții de înaltă tehnicitate și eficiență economică a planurilor tehnice, a programelor de cercetare științifică și de proiectare. Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor prin secțiile sale de specialitate și comisiile inginerilor și tehnicienilor să acționeze pentru conlucrarea strînsă și creatoare între cadrele din cercetare, proiectare și cele din întreprinderi în vederea scurtării perioadei pînă la aplicarea în producție a rezultatelor cercetării și modernizării proceselor din întreprindere.

Comisiile trebuie să considere ca o sarcină de onoare dezvoltarea mișcării de masă a inovatorilor și inventatorilor, asigurarea asistenței tehnice în rezolvarea propunerilor, aplicarea în producție și generalizarea inovațiilor și invențiilor.

Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor să analizeze periodic, împreună cu C.N.Ș.T., ministerele și celelalte organe de stat, modul cum sînt aplicate rezultatele cercetării științifice, invențiile și inovațiile, să ia poziție împotriva inerției care se manifestă în unele sectoare pentru aplicarea rapidă în producție a acestora.

4. Munca de creație a inginerilor și tehnicienilor poate fi materializată cu eficiență pentru producție în acțiunea de *autoutilare* a întreprinderilor, pentru conceperea și realizarea de noi mașini și utilaje, modernizarea celor existente, introducerea de dispozitive și mecanisme de mare randament.

Comisiile inginerilor și tehnicienilor, pe baza unor largi consultări cu cadrele tehnice și muncitorii, trebuie să-și sporească contribuția la elaborarea și aplicarea unor programe cuprinzătoare de autoutilare; să determine conducerile întreprinderilor să asigure o documentare corespunzătoare asupra celor mai noi tipuri de mașini existente pe plan mondial; să militeze pentru adoptarea unor soluții de maximă eficiență, care să asigure înzestrarea tehnică superioară a unităților și reducerea necesităților din import.

5. Un domeniu important în care sînt chemate să-și aducă o contribuție sporită cadrele tehnice, îl constituie perfecționarea continuă a *organizării producției și a muncii.*

Inginerii și tehnicienii, ceilalți specialiști din întreprinderi, sînt chemați să participe la identificarea și valorificarea rezervelor din întreprinderi în vederea optimizării folosirii mijloacelor tehnice și a forței de muncă.

Rezerve importante există în întreprinderi în domeniul conducerii și planificării producției, aprovizionării tehnico-materiale, programării producției, raționalizării fluxurilor de fabricație, folosirii depline a capacităților de producție și a forței de muncă ș.a.

C.N.I.T. și comisiile inginerilor și tehnicienilor au îndatorirea de a contribui la folosirea completă a mijloacelor moderne de prelucrare automată a datelor și de a sprijini pregătirea cadrelor destinate să lucreze în unitățile și centrele de calcul.

6. Una din principalele sarcini ce revin cadrelor tehnice o constituie ridicarea gradului de utilizare a mașinilor, utilajelor și instalațiilor.

Chemarea adresată în Conferința pe țară a cadrelor de conducere din întreprinderi, centrale industriale și de construcții. *„Nici o mașină și nici un utilaj sub randamentul planificat, nici un minut nelucrat"*, trebuie considerată ca o îndatorire fundamentală pentru fiecare inginer și tehnician.

C.N.I.T. și comisiile inginerilor și tehnicienilor trebuie să-și aducă o contribuție efectivă la găsirea și aplicarea unor măsuri pentru o mai bună încărcare a mașinilor, instalațiilor și agregatelor, îmbunătățirea activității sectoarelor de sculărie, întreținere și reparare a utilajelor și mașinilor, creșterea coeficientului de schimburi prin generalizarea schimbului II și extinderea schimbului III, asigurarea asistenței tehnice corespunzătoare, valorificarea mai deplină a forței de muncă și a timpului de lucru.

7. Realizarea unor produse de înalt *nivel calitativ, cu caracteristici tehnice și funcționale superioare*, trebuie să constituie o datorie de cinste, de mîndrie profesională a fiecărui inginer, tehnician și muncitor din toate întreprinderile. Comisiile inginerilor și tehnicienilor trebuie să-și aducă contribuția la înnoirea și modernizarea producției, perfecționarea tehnicilor și tehnologiilor de fabricație, realizarea unor produse de înalt nivel calitativ în toate ramurile, competitive pe piața internă și externă, care să asigure o valorificare superioară a resurselor materiale ale țării.

Ţinînd seama de răspunderea cadrelor tehnice în organizarea controlului de calitate, comisiile vor trebui să desfăşoare o vastă muncă educativă de întărire a răspunderii personale faţă de calitatea produselor realizate, de extindere a autocontrolului.

În industria bunurilor de consum, comisiile inginerilor şi tehnicienilor au datoria să acţioneze în principal pentru perfecţionarea tehnologiilor, diversificarea produselor şi întărirea controlului de calitate.

C.N.I.T., comisiile judeţene ale inginerilor şi tehnicienilor şi comisiile inginerilor şi tehnicienilor din întreprinderi sînt chemate să organizeze, împreună cu Inspectoratul de stat al calităţii şi alte organe de stat centrale şi locale, dezbateri, schimburi de experienţă, consfătuiri şi alte acţiuni în scopul îmbunătăţirii calităţii produselor, să participe activ la organizarea controlului obştesc pentru calitate, manifestînd o maximă exigenţă în respectarea cu stricteţe în toate fazele de fabricaţie a disciplinei tehnologice.

8. Organizarea modernă a producţiei şi muncii presupune şi asigurarea unor măsuri tehnice şi organizatorice care să garanteze condiţii corespunzătoare de *protecţie a muncii şi educarea salariaţilor în spiritul respectării stricte a normelor de tehnica securităţii şi igiena muncii.* Comisiilor inginerilor şi tehnicienilor le revine îndatorirea să determine cadrele tehnice ca la fiecare loc de muncă, în fiecare secţie să fie luate cele mai eficace măsuri care să evite accidentele de muncă şi îmbolnăvirile profesionale. Comisiile să acţioneze pentru eliminarea zgomotelor şi vibraţiilor, asigurarea unei ventilaţii şi a unui iluminat igienic, combaterea poluării aerului şi apelor în interiorul şi în afara întreprinderilor, reducerea efortului fizic ş.a., astfel încît oamenii muncii să beneficieze de cele mai bune condiţii de muncă şi viaţă.

9. Conferinţa consideră că sarcini de răspundere revin inginerilor, tehnicienilor şi celorlalte categorii de salariaţi din întreprinderile de *construcţii montaj, institute de cercetări şi proiectări* şi din unităţile care realizează utilaje tehnologice, pentru realizarea la termen şi la un nivel tehnic şi calitativ superior a investiţiilor, pentru creşterea substanţială a eficienţei lor.

Comisiile inginerilor şi tehnicienilor din unităţile de construcţii şi montaj sînt chemate să-şi aducă o contribuţie concretă la luarea tuturor măsurilor pentru pregătirea temeinică a lucrărilor de investiţii, accelerarea ritmului de execuţie a construcţiilor, darea în termen în funcţiune a capacităţilor de producţie la parametrii proiectaţi.

Comisiile inginerilor şi tehnicienilor din unităţile de construcţii, din institutele de proiectare şi cercetare, să antreneze pe fiecare inginer şi tehnician la reducerea costului lucrărilor executate, extinderea folosirii proiectelor tip, pentru soluţii constructive simple, moderne, cu structuri uşoare şi economice, pentru dimensionarea construcţiilor la strictul necesar, sporirea gradului de industrializare a tuturor construcţiilor, folosirea pe scară largă a prefabricatelor şi mecanizarea lucrărilor, eliminarea finisajelor inutile.

10. Conferinţa cere ca inginerii şi tehnicienii din *agricultura* patriei noastre să-şi aducă întreaga lor contribuţie la creşterea în ritm susţinut a producţiei agricole prin raionarea corespunzătoare a culturilor, asigurarea seminţelor de înaltă productivitate, executarea la timp şi în bune condiţiuni a tuturor lucrărilor agricole, obţinerea de producţii legumicole ridicate ş.a. În acelaşi timp o atenţie deosebită trebuie acordată înfăptuirii programului naţional de dezvoltare a zootehniei, creşterii efectivelor şi ameliorării raselor de animale. Cadrele tehnice din agricultură au datoria să se ocupe mai mult de realizarea programului de irigaţii şi îmbunătăţiri funciare, organizarea corespunzătoare a exploatării suprafeţelor irigate.

Conferinţa cere Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, Uniunii sindicatelor din agricultură şi consiliilor judeţene ale sindicatelor să constituie comisii ale inginerilor şi tehnicienilor în unităţile agricole socialiste, pentru a cuprinde în munca obştească totalitatea cadrelor tehnice din agricultură.

11. Realizarea cu succes a problemelor complexe ce le pune promovarea progresului tehnic, modernizarea economiei naţionale, aplicarea realizărilor ştiinţei şi tehnicii mondiale, impun o participare mai activă a comisiilor inginerilor şi tehnicienilor, a Consiliului Naţional, la acţiunea de *ridicare a pregătirii şi perfecţionării profesionale* a fiecărui cadru tehnic, a muncitorilor, a tuturor salariaţilor.

Comisiile inginerilor şi tehnicienilor sînt chemate să participe la elaborarea programelor şi a tematicilor prevăzute de legea privind perfecţionarea pregătirii profesionale şi să dezvolte o activitate de perfecţionare a cadrelor corelată cu cea desfăşurată de organizaţiile socialiste. C.N.I.T. şi comisiile judeţene ale inginerilor şi tehnicienilor trebuie să ajute mai mult activitatea comisiilor din întreprinderi pentru a contribui la îmbunătăţirea planurilor de propagandă tehnică, generalizînd experienţa unor comisii privind organizarea de lectorate, dezbateri, sesiuni tehnico-ştiinţifice pe specialităţi etc., în sprijinul informării cadrelor tehnice şi a muncitorilor cu realizările obţinute pe plan naţional şi internaţional.

Împreună cu ministerele, C.N.I.T. să sprijine comitetele de redacţie ale revistelor tehnice în vederea îmbunătăţirii conţinutului acestora şi a abordării celor mai stringente probleme cu care sînt confruntate întreprinderile şi ramurile de producţie, pentru generalizarea experienţei valoroase, pentru asigurarea unei informări şi documentări operative în concordanţă cu realizările şi noutăţile tehnice din ţară şi de peste hotare.

Prin funcţiile de conducere ce ocupă în procesul de producţie, cadrele tehnice sînt chemate să militeze pentru înfăptuirea politicii partidului nostru, aducîndu-şi contribuţia la activitatea de ridicare a nivelului politic şi ideologic, de creştere a conştiinţei socialiste a fiecărui salariat, la aplicarea vastului program de activitate pe tărîm ideologic izvorît din documentele plenarei C.C. al P.C.R. din 3—5 noiembrie 1971.

12. *Îmbunătăţirea continuă a activităţii comisiilor inginerilor şi tehnicienilor şi a C.N.I.T.* cu masa largă a cadrelor tehnice sub îndrumarea sindicatelor, contribuie la înfăptuirea măsurilor stabilite de partid privind perfecţionarea relaţiilor de producţie, pe linia dezvoltării democraţiei socialiste, de participare activă în strînsă unitate cu clasa muncitoare, a tuturor categoriilor de oameni ai muncii.

Centrul de greutate al activității obștești a inginerilor și tehnicienilor urmează să fie în întreprinderi și instituții.

Fiecare comisie a inginerilor și tehnicienilor trebuie să manifeste maximum de inițiativă și spirit de răspundere în stabilirea și realizarea obiectivelor, în jurul cărora să atragă cadrele tehnice și ceilalți specialiști, astfel încît activitatea să fie axată pe problemele esențiale ale producției. Toate problemele importante ce preocupă cadrele tehnice să fie în atenția permanentă a comisiilor inginerilor și tehnicienilor, care să urmărească ca tot ceea ce se propune pentru perfecționarea producției și organizarea muncii să fie valorificat de comitetele sindicatelor și în activitatea de decizie a comitetelor oamenilor muncii. În întreaga lor muncă, comisiile inginerilor și tehnicienilor să conlucreze strîns cu organizațiile U.T.C., cu celelalte comisii ale organizațiilor de partid și sindicale.

Comisiile județene ale inginerilor și tehnicienilor, prin atragerea celor mai competente cadre din județ, să devină foruri cu autoritate tehnică, sprijin de nădejde pentru organele de conducere locale.

Comisiile trebuie să organizeze generalizarea experienței pozitive din activitatea comisiilor inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi, să organizeze acțiuni eficiente care să contribuie la sprijinirea schimbului de informații tehnice, de experiență, între cadrele tehnice de aceeași specialitate.

C.N.I.T. trebuie să devină un înalt for obștesc de dezbatere a problemelor fundamentale ale progresului tehnic și organizării științifice a producției, de atragere a cadrelor tehnice la înfăptuirea exemplară a hotărîrilor partidului și guvernului cu privire la perfecționarea activității în întreaga economie.

C.N.I.T. și comisiile inginerilor și tehnicienilor să participe la acțiunea de analiză a modului cum sînt folosite cadrele tehnico-inginerești în vederea elaborării de criterii pentru folosirea mai rațională a tuturor forțelor tehnico-științifice, în folosul întăririi activității de producție și concepție.

13. Apreciind oportunitatea constituirii în cadrul C.N.I.T. a Colegiului pentru problemele eticii profesionale, conferința cere ca el să militeze pentru creșterea prestigiului profesiunii de inginer și tehnician, pentru crearea unei opinii de masă în rîndul cadrelor tehnice în favoarea unei înalte ținute morale, de prevenire și eliminare a atitudinilor care nu se încadrează în normele eticii profesionale și socialiste.

14. Conferința pe țară a inginerilor și tehnicienilor a examinat *activitatea internațională* desfășurată de C.N.I.T. și a stabilit ca și în viitor acesta să aplice în relațiile cu organizațiile tehnico-științifice naționale și internaționale principiile politicii externe a Partidului Comunist Român și a guvernului, de largă colaborare și cooperare tehnico-științifică pe baza respectării independenței și suveranității naționale, egalității în drepturi, neamestecului în treburile interne și avantajului reciproc.

Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor să dezvolte legăturile cu asociațiile de ingineri și tehnicieni din toate țările socialiste, cu societățile naționale din celelalte țări dezvoltate sau în curs de dezvoltare, bazate pe principiile cooperării, schimbului de opinii, de experiență și de informații, a avantajului reciproc și a neimixtiunii în problemele interne ale fiecărei organizații.

Consiliul Național să-și aducă în continuare contribuția efectivă la activitatea organizațiilor tehnico-științifice internaționale la care este afiliat, pentru a folosi în mai mare măsură concluziile manifestărilor la care participă și să se afilieze la acele organizații internaționale a căror activitate prezintă interes pentru țara noastră.

Conferința exprimă întreaga adeziune a cadrelor tehnice față de politica externă a partidului și guvernului, întemeiată pe dezvoltarea relațiilor de prietenie și colaborare cu țările socialiste, de extindere a cooperării multilaterale cu toate statele indiferent de orînduirea lor politică și socială, bazată pe principiile respectării independenței și suveranității naționale, egalității în drepturi, neamestecului în treburile interne și avantajului reciproc. Intelectualitatea tehnică susține poziția adoptată de partidul și statul nostru, de întregul popor, pentru încetarea războiului dus de Statele Unite ale Americii în Vietnam, pentru condamnarea noilor acte de escaladare a războiului de către imperialismul american împotriva R. D. Vietnam, pentru retragerea totală a forțelor Statelor Unite ale Americii din Indochina, pentru reglementarea conflictului din Orientul Apropiat în sprijinul Rezoluției Consiliului de Securitate din noiembrie 1967, organizarea în cel mai scurt timp a Conferinței general europene, consacrată securității și colaborării, pentru adoptarea de măsuri practice în domeniul dezarmării generale, în special al celei nucleare.

Cadrele tehnice din întreprinderi, institute de cercetare, proiectare, învățămînt sînt chemate să contribuie activ la traducerea în viață a tuturor acordurilor și înțelegerilor convenite cu țările africane vizitate recent de delegația țării noastre în frunte cu Secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, privind dezvoltarea cooperării în domeniul minier, geologic, forestier, agricol, în pregătirea cadrelor pentru aceste țări și în acordarea asistenței tehnice.

★

Participanții la conferință exprimă hotărîrea și angajamentul unanim al cadrelor tehnice, însuflețite de ideile socialismului și de dragoste nețărmurită față de patrie, de a-și aduce cu devotament și abnegație o contribuție tot mai mare la valorificarea superioară a tuturor resurselor țării, la utilizarea intensivă a întregului potențial de producție al economiei noastre socialiste.

Inginerii și tehnicienii din țara noastră întîmpină Conferința Națională a Partidului — moment important pentru perfecționarea în continuare a conducerii și organizării societății socialiste — și a XXV-a aniversare a proclamării Republicii cu nemărginit entuziasm și hotărîre de a obține noi și importante succese în muncă. Ei se angajează să-și consacre întreaga energie și capacitate creatoare cauzei supreme a partidului, înfloririi vieții materiale și spirituale a celor ce muncesc în scumpa noastră patrie, România socialistă.

● ● ● ●

PROGRESE ÎN CHIMIE

★ ★ ★ ★

1. Cercetări în domeniul enzimelor: producție și utilizări
2. Catalizatori îmbunătățiți pentru fabricarea acrilonitrilului
3. Purificarea apei prin osmoză inversă
4. Cel mai bun solvent pentru extracția piridinei
5. Fabricarea continuă a unor parafine clorurate stabile
6. Îndepărtarea cantitativă a mercurului din soluții apoase
7. Elementul 105
8. Un catalizator nou pentru polimerizarea acrilonitrilului
9. Un copolimer al etilenei și trifluorcloretilenei
10. Un procedeu simplu pentru obținerea metalelor nenobile și ușor volatile
11. Monoxid de uraniu (UO) solid
12. Biochimie
13. Scurte știri

1. *Tehnologia enzimelor are în vedere următoarele căi de studiere și dezvoltare:*

— identificarea și explorarea a noi domenii de aplicare a enzimelor, inclusiv evaluarea posibilității de intoxicare, precum și a pericolelor pe care le prezintă procedeele, înainte ca acestea să fie trecute la scară mai mare;

— descoperirea a noi metode de fixare și stabilizare a enzimelor, pentru a mări viața catalizatorului la luni sau ani, în loc de ore sau zile;

— descoperirea a noi metode de producere a enzimelor ieftine, stabile și fixe, ca, de exemplu, pe cale microbială;

— recuperarea și purificarea enzimelor;

— tehnica fixării enzimelor;

— cinetica de funcționare a sistemelor fixe;

— utilizarea în analitică a enzimelor imobilizate și a altor macromolecule. Este de o importanță imediată posibilitatea extinderii utilizării enzimelor la producerea zahărului, iar a fenoloxidazei pentru detectarea și tratarea apelor reziduale ce conțin fenol în 1 p.p.b.

2. *Cererea mereu crescîndă de fibre acrilice și rășini pe bază de acrilonitril-butadienă-stiren (ABS) a dus la îmbunătățirea procedeului de fabricare prin amoxidare, în care aerul, amoniacul și propilena sînt introduse împreună în vasul de reacție, în prezența unui catalizator.*

Utilizînd noul catalizator îmbunătățit cu selectivitate mare, randamentul de reacție crește la 66%, investițiile scad și ele, iar puritatea produsului crește la 99%. Catalizatorul — utilizat în pat fluidizat — constă dintr-un amestec de oxizi de telur, ceriu și molibden, pe suport de microsfere din siliciu, în proporție de 20—30%. Densitatea acestuia este de 0,5 g/cm³, iar dimensiunea particulelor este cuprinsă între 40 și 100 μ.

Dintre avantajele catalizatorului se menționează:

— timp lung de folosire;

— preparare și manipulare ușoară;

— toxicitate scăzută;

— selectivitate mare;

— productivitate mare și densitate scăzută, ceea ce duce la reducerea investițiilor.

Pe scurt, procedeul constă în introducerea amestecului de reactanți: propilenă, amoniac și aer, în reactor, pe la partea inferioară, în care se găsește catalizatorul în strat fluidizat. Timpul de contact este de numai cîteva secunde. Reacția are loc la 420—460°C și 0,98 kg/cm².

Căldura rezultată din reacția foarte exotermă este recuperată în schimbătorul de căldură montat chiar în stratul fluidizat. Materiile prime, auxiliare și utilitățile pentru o tonă acrilonitril, sînt următoarele:

Introdus

— propilenă (92—93%), kg	1 200
— amoniac, kg	560
— acid sulfuric, kg	350
— abur (3,2 kg/cm²), kg	2 500
— chimicale (inclusiv) inhibitori de polimerizare)	4,5 dolari
— kWh	400
— apă de răcire	650

Ieșit

— acrilonitril, kg	1 000
— sulfat de amoniu, kg	425
— acid cianhidric, kg	50
— acetonitril, kg	25

3. *Cea mai importantă aplicare a osmozei inverse o constituie purificarea apei de substanțe solide cu conținut de 10 000 ppm, transformînd-o în apă potabilă, precum și de o serie de săruri neionizate în soluție, cum ar fi, de exemplu, reziduuri de detergenți sintetici. De asemenea, pe aceeași cale sînt îndepărtate bacteriile și virușii. În acest scop se folosesc membrane din acetat de celuloză cu o durată de folosire de 10 000 ore și o viteză de trecere a apei pe unitatea de suprafață mare.*

Întrucît energia necesară este o mică fracțiune din aceea folosită în cazul distilării, sistemul de osmoză inversă poate fi folosit în mod avantajos la concentrarea soluțiilor diluate. Se pot construi instalații cu capacitatea de 2—1200 m³/zi în întregime automatizate.

4. *Pentru extracția piridinei din soluții apoase, s-a studiat o serie de solvenți, cum ar fi: benzenul, toluenul, xilenul, clorbenzenul, cloroformul, tetraclorura de carbon și dicloretilena. Aceasta din urmă a prezentat o mare afinitate pentru piridină.*

La alegerea solventului, coeficientul de distribuție la echilibru și selectivitatea sînt factorii de primă importanță. Coeficientul de distribuție a piridinei între dicloretilenă și apă este cu mult mai mare decît în cazul celorlalți solvenți. De asemenea, și selectivitatea dicloretilenei pentru piridină este mai mare decît atunci cînd se folosește benzen, toluen, xilen și clorbenzen.

Dicloretilena nu este complet inertă față de piridină, ca benzenul sau altă hidrocarbură, dar temperatura de lucru de 30°C are, în acest sens, o foarte mică influență.

În cazul recuperării solventului, pentru a fi recirculat, interacțiunea dintre dicloretilenă și piridină poate fi complet anihilată efectuînd distilarea sub vid.

Dicloretilena mai prezintă și un alt avantaj, și anume are o mare capacitate de antrenare a apei, ceea ce duce în final la obținerea unei piridine anhidre.

Dacă piridina reacționează în mod accidental cu dicloretilena formînd clorhidrat, ea poate fi recuperată prin hidroliză alcalină.

5. *S-a elaborat un procedeu nou pentru obținerea hidrocarburilor clorurate, în special pentru parafine normale C_{20} — C_{24}. Clorurarea se realizează continuu în trei reactoare-coloană, astfel proiectate încît să poată lucra cu randamente bune și o eficiență mare în ceea ce privește timpul și volumul de reacție.*

O instalație de 1000 t/an produse clorurate este în funcțiune și lucrează cu un randament de transformare a clorului de aproape 100%.

Comparativ cu procedeele discontinue folosite, noul procedeu reduce cheltuielile de regie cu 50% și necesită investiții mult mai mici. Parafina clorurată obținută este limpede, nu i se schimbă culoarea și este termostabilă.

6. *Se poate realiza o îndepărtare cantitativă a mercurului din soluții apoase, utilizînd o rășină sintetică comercializată sub denumirea de SRXL sau Srafion NMRR, ca, de exemplu, compuși metilmercurici sau combinații anorganice ale mercurului. Prezența unor ioni metalici, ca: Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} nu deranjează, însă, aurul și metalele platinice, la fel ca mercurul, sînt reținute de rășină. Cu o coloană de 30 × 150 mm se pot îndepărta cantitativ 100 mg Hg^{2+} în 250 ml soluție, care conține pînă la 10 g/l Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} și Zn^{2+}. Capacitatea de reținere a rășinii sintetice este de 540—550 mg Hg^{2+}/g rășină la un pH = 1,5. Eluarea se face cu o soluție apoasă acidă 5% tiouree, cu separarea cantitativă a mercurului.*

7. *Primele cercetări arată că elementul 105 se comportă din punct de vedere chimic ca un eka-tantal și face astfel parte din subgrupa a 5-a a sistemului periodic.*

În cadrul acestor cercetări produșii de recul ai reacției ($^{243}_{95}Am + ^{22}_{10}Ne$) au fost clorurați la 300°C cu $SOCl_2 + TiCl_4$, produșii clorurați au fost condensați la temperaturi mai scăzute și atomii elementului 105 s-au identificat prin scindarea lor spontană, ca detector folosindu-se mica. S-a observat că atomii elementului 105 s-au precipitat pe locurile pe care s-a condensat și clorura de niobiu, fapt ce

poate fi considerat ca o indicație netă pentru comportarea chimică a noului element.

8. *O nouă combinație complexă a nichelului, Ni(dipy) (C_6H_5CN), nichel dipiridilbenzonitril, s-a dovedit a fi un catalizator foarte activ pentru polimerizarea actilonitrilului. Acesta se obține din dietil-(dipiridil)nichel și benzonitril. Un amestec de 40 ml acrilonitril cu 182 mg din noul complex a dat după 15 min, la 20—35°C circa 11 g polimer cu o greutate moleculară de aproximativ 8.10^4.*

9. *A apărut pe piață un nou copolimer al etilenei și trifluorcloretilenei, cu numele de Halar. Se pare că acesta posedă mult mai multe proprietăți avantajoase decît oricare alt polimer cu conținut de fluor. Pe lîngă faptul că se prelucrează ușor și are proprietăți mecanice bune, este stabil pînă la 200°C și nu este inflamabil. De aceea, poate fi folosit în foarte multe domenii, cum ar fi: ambalaje medicale, aparate de laborator, și învelișuri pentru cabluri.*

10. *Procedeul de obținere a metalelor nenobile, ușor volatile, constă în formarea unor combinații intermetalice ale acestora cu metalele prețioase, din care apoi se separă prin distilare la un vid foarte înaintat.*
De exemplu, dacă se încălzește CaO, la circa 1200°C, într-un curent de hidrogen de puritate mare, în prezența unui metal prețios (Pt, Pd, Ir, Rb) se formează combinații intermetalice de forma $CaPt_2$ și/sau $CaPt_5$. Din aceste combinații, calciul se poate separa la un vid foarte înaintat și la temperaturi ceva mai mari, cînd se volatilizează și condensează pe porțiuni mai reci. În acest fel, metalul rezultat este extrem de pur.
Pînă acum s-au obținut pe această cale metalele: Li, Ca, Sr, Ba, Am și Cf. Pe baza diferenței de volatilitate, s-au putut separa metalele transuranice, americiu, curiu și californiu, care altfel se separă greu. Formarea acestor faze intermetalice este posibilă și dacă se pleacă de la fluoruri, în loc de cloruri.

11. *S-a reușit pentru prima dată identificarea monoxidului de uraniu, UO, sub formă solidă, care, la fel ca și ceilalți monoxizi ai actinidelor, erau cunoscuți pînă acum numai în fază gazoasă. În cazul evaporării UO_{2-x} ($UO_2 + U$ pastile) substoechiometric, într-o celulă Knudsen, se formează pe lîngă UO_2 gazos și UO gazos. Acesta s-a răcit brusc, condensînd pe o matrice de cripton respectiv argon, ținută la 4°K. Spectrul I.R. al UO pe matricea de argon are o bandă la 773 cm^{-1}, caracteristică pentru $U^{16}O$ solid, căreia îi corespunde o constantă de forță pentru legătura UO de 5,27 m dine/Å. Pentru $U^{18}O$ această bandă se deplasează. Din aceste valori, s-a calculat pentru UO solid entalpia liberă de formare $\Delta G_{2000}\,K = -35{,}8$ kcal/mol.*

12. *Progresele făcute în anii precedenți în domeniul elucidării structurii acizilor nucleici și a proteinelor, în prezent nu mai produc atîta vîlvă. Doar reproductibilitatea noilor rezultate permite recunoașterea acestor cercetări, cum ar fi, de exemplu, a doua izolare a unui represor sau gene.*

În timp ce structura tridimensională a unor proteine și enzime devine cunoscută, analiza röetgenografică a structurii celor mai simple specii R N A, de transfer, se mai lasă încă așteptată.
Pentru prima dată se menționează o analiză 2,3 Å a unor cristale de fenilalanină-t RNA din drojdie, care cristalizează cu o celulă elementară ortorombică. S-a descoperit primul indiciu pentru domeniul helix-dublu, așa cum s-a postulat în modelele construite pînă acum (structura trifoi).
În cazul proteinelor, dar mai ales al enzimelor, cercetarea se ocupă, în special, de centrul de acțiune a proteinelor sau de centrele active ale enzimelor. Ca exemplu, se poate da interpretarea stereochimică a afinității oxigenului în cazul hemoglobinelor anormale, fiind cunoscute structurile atomice ale dezoxi și oxihemoglobinei. Echilibrul între formele oxi și dezoxi este influențat de diverși factori, cum ar fi schimbul de radicali aminoacizi în domeniile de contact al subunităților α și β. Astfel, s-a demonstrat că pierderea sau cîștigarea unei singure punți de hidrogen poate avea efecte importante asupra curbei de disociere a complexului oxigen-hemoglobină. Un indicator îl constituie analiza structurală röntgen a complexului dintre inhibitorul de tripsină din pancreasul vitelor și chimotropsina vitelor, respectiv tripsina. Afinitatea mare a inhibitorului față de enzimă se bazează pe existența a cel puțin șapte legături prin punți de hidrogen și aproximativ 200 contacte van der Waals. Legătura covalentă între inhibitor și enzimă explică constanta de disociere mare.
Nu este clar dacă enzimele au aceeași structură sub formă de cristale și sub formă solubilizată. Pentru a lămuri această problemă, se folosește o serie de metode fizico-chimice, ca, de exemplu, marcarea unor catene laterale de aminoacizi. Se afirmă din ce în ce mai mult tehnica „affinity", ceea ce înseamnă folosirea unor inhibitori cu resturi active asemănători cu substratul, care se leagă covalent de centrul activ al unei enzime. Un exemplu ar fi încorporarea bromacetil-dietilstil-bestrolului în glutamat-dehidrogenează în prezența NADH.
În domeniul biologiei moleculare, s-a obținut o a doua genă sub formă pură, și anume aceea codificată t RNA tirosin specifică.
Actualmente, în centrul atenției, în ceea ce privește originea și terapia tumorilor virale, stau lucrările privind transcriptaza reversibilă (polimerază DNA dependentă de RNA). Cu o astfel de enzimă din virusuri animale, de puritate 97%, s-au obținut complemente DNA ale unor RNA oncogene. Aceste experiențe încurajează și impulsionează cercetările oncologice. S-a reușit în unele cazuri să se obțină antiseruri împotriva acestei polimeraze. Astfel un antiser contra enzimei virotice a leucemiei inhibă și activitatea DNA-polimerazelor RNA-dependente din virusuri de tip C de altă specie.
O senzație a fost transducția unei gene bacteriofage (λ dgal) în țesuturi umane de cultură cărora le lipsea o enzimă a schimbului de galactoză. Metoda aceasta de a introduce ereditar gene în celulele umane va duce, într-o bună zi, la vindecarea defectelor enzimatice.

Cercetări recente duc la ideea formării unui complex între hormoni și receptori citoplasmatici. Complexul hormon-proteină pătrunde în nucleul celulei și se leagă prin intermediul unor receptori specifici de cromatină. Un alt exemplu se referă la insulină. S-au obținut membrane plasmatice îmbogățite, din ficat de șobolan, care leagă specific insulina nativă, fapt demonstrat prin împiedicarea legării insulinei marcate cu ^{125}I, de către insulina neactivată.
În problema elucidării mecanismelor fosforilării oxidative în lanțul respirator ar putea prezenta importanță, izolarea unor ATP-sintetaze mitocondriale solubile. Datele publicate confirmă ipoteza chimică, care presupune că la fosforilarea oxidativă, în prima treaptă a acumulării de energie se formează complecși nefosforilați, bogați în energie.

★ ★ ★

A fost pus la punct și fabricat în serie un termometru în infraroșu bikron 10, portabil, capabil să măsoare instantaneu temperatura „fără a fi atins".
El poate fi folosit în locurile cele mai inaccesibile, la o distanță ce variază între 1 m și infinit. Domeniul de utilizare este cuprins între — 20 și 2000°C.

S-a demonstrat că nicotinamida, o vitamină B, inhibă enzimele R N A — metilase, izolate din celulele tumorilor, care în mod indirect afectează sinteza proteinelor. De asemenea, s-a stabilit că în celulele acestor tumori nicotinamida este absentă.
Enzimele necesare studiilor au fost izolate din celulele tumorilor de cultură, din celula sarcomului reticular și adenocarcinomul intestinal.

Se pare că producerea unui vaccin anticanceros necesar pentru prevenirea acestei boli este pe cale de a fi rezolvată. Natura virotică a acestei boli a fost dovedită, în primul rînd, în cazul cancerului uman.
Acest vaccin folosește virușii de la curcanii ce au contractat această boală și acționează nu ca să prevină infecția în întregime, ci, mai ales, să excludă „caracterul" de cancer.

Un nou agent antituberculos, isoniazida, poate fi încorporat într-o serie de proteine de către enzimele transamidaze. Isoniazida (hidrazida acidului izonicotinic) și hidralazina, un alt medicament ce este un derivat al hidrazinei, inhibă reacțiile transamidazelor cu alte substanțe.
Tulburările de autoimunitate ce apar ca efect al tratamentului cu isoniazidă duc la formarea de anticorpi împotriva proteinelor alterate și continuă să distrugă proteina nemodificată.

Existența aminoacizilor pe lună este o chestiune deschisă. Acestea au fost identificate pe cale cromatografică în mostrele lunare, la nivelul părților de bilion, și urmează a fi confirmate de analiza spectrală de masă. În caz pozitiv, studiile urmează să continue în mod

organizat pe un număr mai mare de probe.

Dimetilnitrozamina a fost identificată în cantitate de 11—48 p.p.b. într-o probă de carne de porc conservată şi două probe de carne de vacă. În alte 45 de probe de produse de carne prelucrată, nu a fost prezentă dimetilnitrozamina. Azotitul de sodiu folosit la conservarea cărnii reacţionează cu aminele pentru a forma nitrozamine, ce duc la apariţia cancerului la unele animale.
De curînd au fost identificate urme de dimetilnitrozamine şi în trei probe de cîrnaţi de casă.

Conţinutul de fluor din gazele reziduale — mai mic de 0,2% — poate ajunge la 50 p.p.m. după un procedeu de reţinere pe mangal la temperatura de circa 315°C, cu formarea tetrafluorurii de carbon. Fiecare kilogram de carbon poate reţine 6,5 kg fluor.

Etilmercaptanul (C_2H_6S) — materie primă la fabricarea materialelor plastice, insecticidelor şi antioxidanţilor — este utilizat şi ca odorizant pentru gazele naturale. Datorită mirosului său puternic, chiar în cantităţi foarte mici, pot fi uşor detectate eventualele pierderi de gaze prin neetanşeitate sau fisuri.

A apărut o serie de noi reactivi organici utilizaţi în chimia analitică cantitativă. Astfel, 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ) este folosită pentru determinarea spectrometrică a fierului. Complexul cu ionul feros pe care îl formează, de culoare violet intens, este ideal pentru spectrofotometrie. Acesta este specific pentru fier şi poate fi extras în solvenţi nemiscibili cu apa.
Dicetilmonoxima ($C_4H_7NO_2$) este un reactiv specific pentru determinarea azotului din uree.
Digitonina ($C_{56}H_{92}O_{29}$) formează cu colesterolul un complex practic insolubil, din care motiv este utilizată la determinarea cantitativă a acestuia.
De asemenea, digitonina are proprietatea de a extrage rhodopsina — pigmentul proteinic fotosenzitiv — din retină, care apoi poate fi măsurată cantitativ.

Iodobenzenul, în afara utilizării sale ca intermediar de sinteză, se foloseşte şi ca solvent pentru reacţii chimice. De asemenea, s-a studiat o serie de efecte fizice în iodobenzen, ca, de exemplu, propagarea ultrasunetelor în lichide, precum şi influenţa iradierii nucleare asupra acestuia.

Un aparat nou a fost introdus în practica industrială pentru reţinerea prafului şi a părţilor foarte fine din materialele granulate ce sînt manipulate prin transport pneumatic. Acesta are trei părţi principale: o învelitoare cilindrică exterioară cu un ştuţ de intrare, o parte conică pentru evacuarea granulelor separate şi un ştuţ de ieşire a prafului împreună cu aerul folosit pentru separare.
Aparatul se construieşte la dimensiuni ce variază între 0,25 şi 0,65 m diametru, în funcţie de condiţiile specifice de lucru, şi anume: viteza şi cantitatea de aer necesară transportului şi mărimea granulelor. În calcul poate fi folosită următoarea formulă aproximativă: diametrul (cm) = 15 (debit aer $(m^3/h))^{1/2}$.

A fost conceput un nou procedeu de distrugere a cianurilor, bazat pe reacţia cunoscută demult a cianurilor cu apă, la temperatură şi presiune înaltă, cînd se formează amoniac şi formiatul respectiv. Produşii de reacţie nu sînt toxici, iar tehnica de lucru este simplă.

După un sfert de secol de la explozia primei bombe cu plutoniu deasupra oraşului Nagasaki, pămîntul în oraş mai conţine încă cantităţi de plutoniu mai mari decît valorile medii. Pe o raza de aproximativ 4 km, s-au gasit cantităţi de pînă la 38 millicurie plutoniu — 239 pe km^2 sau pînă la 473 picocurie/kg pămînt (1 mg ^{239}Pu corespunde la 16 millicurie). Aceasta înseamnă că plutoniul este puternic reţinut de sol şi nu este spălat de ploaie şi de zăpadă.
În schimb, conţinutul de stronţiu — 90, un produs de scindare, care are o viaţă foarte lungă şi este foarte periculos din punct de vedere toxicologic, nu diferă de cel al probelor de sol luate în alte regiuni ale Japoniei.

A fost descoperit de curînd un nou izotop al siliciului, şi anume siliciu — 33, ce rezultă bombardînd atomi de oxigen-18 cu ionii de oxigen-18, în accelerator Van de Graaff. Particulele care se ciocnesc cedează doi protoni şi un neutron pentru a forma siliciu — 33, care emite radiaţii gama cu un timp de înjumătăţire de 6,3 s. În momentul de faţă se cunosc cinci izotopi radioactivi şi trei izotopi stabili ai siliciului.

Pe baza datelor culese timp de 13 ani prin observaţii şi măsurători telescopice ale galaxiilor nebuloase gigantice, s-a stabilit că universul s-a format în urmă cu peste 20 bilioane ani.

S-a observat o creştere a inteligenţei unor copii, care, din cauza unei malfuncţionări suprarenale, conţin doze mari de hormoni androgeni ce se găsesc în intestine.

S-a elaborat un procedeu nou de fabricare a alcoolului benzilic, liber de clor, prin reducerea directă a acidului benzoic. Lipsa clorului, prezintă un mare avantaj al procesului, întrucît nu mai sînt necesare operaţii laborioase suplimentare de purificare.
Ca echipament se foloseşte un catod de plumb de puritate înaltă, iar acidul benzoic se introduce în proces dizolvat în acid sulfuric, la o temperatură la care solubilitatea acestuia este mai mare. Ca solvent se utilizează alcoolul etilic, alcoolul benzilic putînd fi uşor separat ca un ulei. Electrolitul se recirculă.
Procedeul a fost studiat într-o celulă de electroliză de 250 A.

Căldurile de polimerizare a unor monomeri:

Monomerul	Căldura de polimerizare, kcal/kg
Etilenă	896,2—923 (gaz-solid)
Propilenă	478,2
Izobutilenă	205
Butadienă	345
Clorură de vinil	360
Acetat de vinil	246 (la 76,7°C)
Acid acrilic	221 (la 74°C)
Acrilat de etil	189
Metacrilat de metil	136
Stiren	161
Izopren	262
Clorură de viniliden	184
Acrilonitril	345

A apărut sub denumirea de Fluoreze-M un nou agent de fluorurare. Acesta nu este altceva decît a soluţie 0,8 M de fluorură de molibden activată, în CH_2Cl_2. El reacţionează la temperatura ambianta sau chiar mai jos, cu aldehidele şi cetonele, fără a fi nevoie de presiune şi în vase de laborator din sticla.
Fluoreze-M este utilizat cu succes în cercetarea cantitativă.

S-a pus la punct un procedeu nou de obţinere a aluminiului sub formă de topitură, fluid şi degazat, cu reducerea la minimum a emisiei de clor, pentru retopire în cuptor, fără a afecta economicitatea procesului.
Procedeul utilizează un amestec de 80% azot, 10% clor şi 10% CO, în loc de clor 100% folosit în procedeele obişnuite. Peste 22 de cuptoare de retopire a aluminiului au fost înzestrate cu echipamentele necesare obţinerii de topituri fluide şi degazate.

● ● ●

Am reținut pentru dumneavoastră...

O selecționare a celor mai interesante tehnologii pentru industria chimică elaborate în ultimii doi ani în Europa a constituit obiectul unui supliment special editat de revista British Chemical Engineering and Process Technology din decembrie 1971. Din 45 de procedee selecționate ca cele mai interesante de către redactorii acestei publicații 15 aparțin țărilor socialiste, și anume:

— un procedeu de separare prin cristalizare a hidroxilaminei elaborat de R. P. Polonă;

— procedeul Difex de separarea butadienei din fracția C_4 și procedeul Parex de separarea *n*-parafinelor, elaborate de R. D. Germană;

— douăsprezece procedee sovietice în domeniul îngrășămintelor, a produselor electrochimice și în petrochimie.

Expunerea succintă a acestor procedee este prezentată în rîndurile de mai jos, începînd cu cele douăsprezece procedee elaborate în Uniunea Sovietică;

— Fabricarea fosfatului monocalcic de uz furajer prin defluorurarea superfosfatului constă din atacul acestuia în amestec cu carbonatul de calciu cu acid fosforic de 54—55% P_2O_5, la temperatura de 80—90°C. Produsul poate fi, de asemenea, obținut prin atacul unui concentrat de apatită cu acid fosforic. Fosfatul monocalcic rezultat este uscat la temperatura de 225—250°C obținîndu-se un produs cu o umiditate de 3—6% și o concentrație de 57% P_2O_5.

— Obținerea oxizilor olefinelor prin electroliza unor soluții saline saturate cu olefine folosește celule cu diafragmă. Olefinele sînt introduse sub presiune în spațiul anodic unde sînt clorurate sub influența clorului activ ce se formează în acest spațiu, cu formare de clorhidrine. Soluția este trecută apoi în spațiul catodic în care sub influența hidroxidului de sodiu format clorhidrina este transformată în oxidul olefinei. Celulele pentru obținerea oxizilor olefinelor au pînă la 100 kA. Olefinele nereacționate în celulă sînt evacuate și răcite la —40°C pentru condensarea și reintroducerea în circuit.

Obținerea aldehidei salicilice prin reducerea electrolitică a acidului salicilic constituie din punct de vedere economic un procedeu foarte interesant datorită faptului că procedeul convențional pus la punct de Reumer și Timan care cuprinde nu mai puțin de 17 faze au un randament final de 60%, iar consumul de aldehidă salicilică este în continuă creștere ca urmare a utilizării ei în fabricarea cumarinei și a numeroși intermediari din industria coloranților.

Celula de electroliză folosită este de forma unui vas cilindric vertical cu fund plan și dispozitiv de amestecare. Pe fundul vasului se află un strat de mercur de 30 mm grosime folosit drept catod. Deasupra catodului se află o diafragmă din material plastic. Agitatorul este parțial cufundat în mercur. Anodul este confecționat dintr-o tablă perforată din plumb. În spațiul anodic există o serpentină din plumb pentru răcire. Drept anolit se folosește o soluție de 20% sulfat de sodiu, iar drept catolit o soluție de salicilat de sodiu. Densitatea de curent folosită este de 8—10 amperi/dm^2. *p*H-ul catolitului este menținut la 5,5—6,5 prin adausul unei soluții de acid sulfuric 50%. Cantitatea de energie electrică necesară este cu 20% mai mare decît cea teoretică. În timpul procesului, care este discontinuu, curentul se oprește de două ori, amestecîndu-se mercurul. La terminarea operației se colectează lichidul din spațiul catodic și se distilă aldehida salicilică fiind colectată pe la baza coloanei. Se afirmă că procedeul descris aplicat la o instalație cu o capacitate anuală de 10—15 tone duce la un preț de cost de 17—20 ruble/kg de aldehidă salicilică, preț ce este în medie de 2,5 ori mai mic decît cel rezultat atunci cînd acest produs este fabricat prin procedeul convențional.

— Obținerea bioxidului de siliciu de mare puritate prin hidroliza tetraetoxisilanului are ca principală fază purificarea materiei prime. În acest sens, noul procedeu sovietic realizează această operație prin folosirea dimetilditiocarbamatului de sodiu ca agent de chelare care formează complecși cu ionii de cupru, nichel, cobalt, fier, mangan, staniu, plumb, zinc, crom și cu alți ioni. După tratare cu dimetilditiocarbamatul de sodiu are loc o adsorbție a acestuia pe cărbune activ, tetraetoxisilanul astfel purificat, rămînînd cu un conținut de ioni de fier de $2 \cdot 10^{-5}$ %, de ioni de aluminiu de $1 \cdot 10^{-4}$% de ioni de cupru de $3 \cdot 10^{-6}$% și de ioni de magneziu de $1 \cdot 10^{-6}$%. Cantitatea de soluție de dimetilditiocarbamat de sodiu 5% folosită este de 0,5% din cantitatea de tetraetoxisilan, iar cea de cărbune activ de 3—4%.

Soluția de tetraetilsiloxan în eter purificată prin filtrare este supusă apoi unei hidrolize parțiale prin adaos de 1% soluție apoasă de amoniac 3%, formîndu-se acid silicic care este separat prin filtrare. Cea de a doua fază în proces constă în descompunerea tetraetoxisilanului în bioxid de siliciu. Această fază este condusă în două trepte. Prima constă din tratarea silanului cu o soluție de acid clorhidric la temperatura de 20—30°C. A doua fază constă din uscarea și calcinarea silicagelului într-un cuptor tubular în containere din cuarț la temperaturi între 650 și 750°C.

— Rafinarea uleiurilor naftalenice se bazează în procedeele convenționale, fie pe cristalizare și filtrare sub presiune sau pe ciclurile de cristalizare-topire. În Uniunea Sovietică s-a pus la punct la nivel de instalație-pilot un procedeu în care utilajul cheie este un schimbător de căldură tubular vertical în care materia primă circulă în spațiu tubular, iar apa circulă în spațiul intertubular.

În prima fază, naftalina brută topită la 85—90°C este introdusă în schimbătorul de căldură încălzit în prealabil la temperatura de 80°C și care este răcit la temperatura de 40—45°C cu o viteză de 30—35°C pe oră. Apoi presiunea în țevi este redusă și schimbătorul este reîncălzit cu o viteză de 5°C pe oră la temperatura de 60°C, topitura fiind eliminată imediat pe măsură ce se formează. Produsul astfel purificat este trimis la un rezervor din care este trimis din nou la un schimbător similar unde de la temperatura de 85—90°C este redusă la 60°C cu o viteză de 30—35°C pe oră. Masa cristalizată, astfel obținută, este reîncălzită la temperatura de 70°C sub vid și sînt separate produsele fluide. Masa solidă rămasă la sfîrșitul ciclului mai este topită încă o dată și redusă repede la 65°C la presiunea atmosferică. Masa cristalină este apoi încălzită de la 65°C la 75°C cu o viteză de 5°C pe oră sub presiune redusă separînd fracția topită. Cristalele rămase cu un punct de topire de minim 78,8°C conțin naftalină tehnică. Pornind de la o naftalină brută cu un conținut de 84—85% naftalină și cu un punct de topire de 71,5—72,2 se ajunge la un produs de 97,58% concentrație și cu un conținut în sulf între 0,31 și 0,41%.

— Procedeul de reformare a hidrocarburilor pus la punct în U.R.S.S. elimină dezavantajele actuale ale utilajului cheie al instalațiilor convenționale, și anume a reformerului la care construcția proiectată impune un consum ridicat de metal (15 tone pentru 1000 m^3/oră gaze) și o limită superioară de presiune (20 at) prin folosirea unui purtător de căldură solid care circulă în pat fluidizat.

Noul procedeu pornește de la următoarele premize:

Catalizatorul de reformare rămîne în reactor tot timpul în pat fluidizat, amestecul de aburi și hidrocarburi constituind mediul de fluidizare.

Căldura necesară reacției este dată unui purtător de căldură alcătuit din particule solide, într-un vas separat amplasat deasupra reactorului de unde granulele încălzite cad în reactor, cedează reactanților căldura și se acumulează la baza acestuia. De aici granulele purtătorului de căldură sînt trimise pneumatic în vasul de deasupra reformerului unde sînt din nou încălzite cu ajutorul unor gaze combustibile.

Separarea completă a granulelor de catalizator de cea a granulelor purtătorului de căldură la baza reformerului se bazează pe diferența de densitate dintre cele două tipuri de

granule. Temperatura în reformer este strict menținută la 1370°C, iar gradul de conversie obținut este de 95—96%. Gazele fierbinți ce părăsesc reformerul conțin 96% hidrogen și 4% metan. Aceste gaze sînt trecute printr-un schimbător de căldură care generează aburi. Hidrogenul răcit în continuare este comprimat.

Granulele de purtător de căldură evacuate pneumatic de la reformer la vasul superior cu ajutorul aburului au temperatura de 670°C. Depozitul de carbon format pe suprafața purtătorului de căldură este eliminat prin injectarea de aer preîncălzit la 400°C și de gaze combustibile în vasul în care purtătorul este reîncălzit. Temperatura purtătorului de căldură ajunge în aceste condiții la 1350—1400°C.

Pentru obținerea unei tone de hidrogen cu o puritate de 100% acest procedeu necesită următoarele consumuri de materii prime și utilități:

metan pentru reformare	4 tone
metan pentru combustie	1,3 tone
granule de purtător de căldură	0,01 tone
apă de răcire	150 m³
apă demineralizată	57,9 m³
energie electrică	240 kWh

Randamentul de recuperare al căldurii este 80—90%.

— Eliminarea asfaltenelor din rezidiile petroliere destinate hidrogenării constituie un alt procedeu nou elaborat de Institutul de cercetări științifice pentru rafinarea petrolului din Baschiria. Procedeul de dezasfaltare constă din extracția asfaltenelor cu un solvent potrivit urmat de concentrarea extractului pentru recuperarea solventului care, în general, au un punct de fierbere între 62 și 65°C.

Compoziția solventului este foarte importantă. Existența în solvent a unor compuși cu sulf sau a unor compuși nesaturați reduce selectivitatea solventului. Cel mai bun solvent s-a dovedit a fi o gazolină obținută prin distilare atmosferică și lipsită de compuși cu sulf.

Pierderile de solvent în proces nu depășesc 0,3%. Prin acest procedeu în produsul final după extracție mai rămîn 3—4% din cantitatea de asfaltene inițiale, 2,6% din cantitatea inițială de cenușă și 2—3% din cantitatea inițială de compuși cu sulf. Prin dezasfaltare, conținutul în azot al acestor reziduuri este redus cu 5—20%.

Clorurarea metilclorsilanilor cu ajutorul azoizobutironitrilului ca inițiator de clorurare constituie obiectul unui nou procedeu de clorurare. Pînă în prezent clorurarea metilclorsilanilor se făcea direct folosind lumina ultravioletă ca inițiator de reacție. Azoizobutirnitrilul favorizează formarea de radicali liberi, conform reacțiilor:

$$2NC(CH_3)_2CN = NC(CH_3)_2 \xrightarrow{\text{încălzire}} 2NC(CH_3)_2C^{\cdot} + N_2$$

$$NC(CH_3)_2C^{\cdot} + Cl_2 \rightarrow NC(CH_3)_2CCl + Cl^{\cdot}$$

$$Cl^{\cdot} + (CH_3)_{4-n}SiCl_n \rightarrow {}^{\cdot}CH_2(CH_3)_{3-n} + HCl$$

$${}^{\cdot}CH_2(CH_3)_{3-n}SiCl_n + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl(CH_3)_{3-n}SiCl_n + Cl^{\cdot} \text{ etc.}$$

Procedeul a fost experimentat într-o instalație semiindustrială. Reacția decurge într-un reactor cilindric cu manta de încălzire, confecționat din oțel inoxidabil în care clorul este barbotat în metilclorsilani amestecați în prealabil cu o soluție de 2% azoizobutironitril. Produsele de reacție sînt introduse într-o coloană de reacție de unde se separă acidul clorhidric și metilclorsilanul nereacționat de produsele clorurate care se introduc într-o a doua coloană de unde se separă derivatul monoclorurat.

Separarea și purificarea butadienei prin extracție cu acetonitril constituie obiectul unui alt brevet sovietic. Acetonitrilul are un punct de fierbere relativ jos (81,6°C) și în amestec cu apa, el permite separarea butadienei la temperaturi relativ reduse evitîndu-se astfel polimerizarea butadienei în coloană. În timpul separării o parte din acetonitril hidrolizează cu formare de amoniac, acid acetic, evitarea coroziunii instalațiilor realizîndu-se prin adaosul unor inhibitori.

Dimerul butadienei este separat prin eliminarea unei fracțiuni de extras care este apoi introdusă într-o coloană folosită pentru eliminarea butenelor prin spălare.

Separarea și purificarea butadienei are loc prin distilare extractivă în două faze ce au loc în instalații diferite. În primul ciclu este folosit un desorber în timp ce în al doilea se folosesc două cicluri.

În comparație cu procedeul Shell care duce, folosind același solvent, la un preț de cost al butadienei de 26,87 ruble/tonă, procedeul sovietic duce la un preț de cost de 19,15 ruble/tonă, diferența de costuri fiind determinată în principal de consumuri mai reduse de utilități (aburi, apă și energie electrică).

Consumurile specifice ale procedeului descris sînt următoarele:

— acetonitril	2,5 kg
— aburi de 2,5 at	1,4 t
— aburi de 9 at	2,4 t
— apă de răcire	150 m³
— energie electrică	75 kWh.

Fabricarea hexanolului terțiar folosit ca agent de flotație în concentrarea minereurilor metalelor neferoase constituie obiectul unui nou procedeu sovietic. El constă din dimerizarea propilenei în prezența trialchilaluminiului la 2-metilpentenă urmată de hidratarea acesteia la hexanol în prezența acidului sulfuric. Randamentul în alcool este de 75—85% față de propilenă și de 95—100% față de dimerul propilenei. Faza principală a procedeului constă din hidratarea 2-metilpentenei. Aceasta are loc într-un reactor în care 2-metilpentena este amestecată cu o soluție de acid sulfuric de 65—70%. După hidroliză, acidul sulfuric diluat este parțial concentrat și reintrodus în proces, iar parțial valorificat la fabricarea de îngrășăminte.

Raportul dintre 2-metilpentenă și acid sulfuric este de 2,8:1, timpul de contact dintre cei doi reactanți fiind de 15 minute. Izohexilsulfatul este hidrolizat la temperatura de 20°C cu un timp de contact de 20 minute. La prețul propilenei din Uniunea Sovietică care este de 81,5 ruble/tonă, costul tonei de alcool revine la 130 ruble/tonă.

Consumurile specifice ale acestui procedeu sînt următoarele:

— propilenă	1,11 t
— tributilaluminiu	18,7 kg
— acid sulfuric de 92,5%	0,434 t (fără regenerare)
— soluție de sodă caustică 42%	0,176 t
— energie electrică	364 kWh
— abur	1,38 t
— apă	73 m³

Fabricarea alcoolilor alifatici superiori prin hidrogenarea acizilor grași sintetici se realizează prin reducerea directă a acestora în prezența unor catalizatori de cupru-crom, suspendați în masa de acizi grași. Ca materie primă se folosesc acizii grași C_{10} — C_{16}. Hidrogenul folosit la hidrogenare este preîncălzit la temperatura de 300°C. Concentrația de catalizator suspendat este de sub 7%. Temperatura de hidrogenare variază între 300 și 320°C, iar raportul molar între hidrogen și acizii grași este de 100:1. Hidrogenarea decurge la 300 at cu un grad de conversie de 99%.

Compoziția alcoolilor grași rezultați este următoarea:

— alcooli	87,7—88,9%
— hidrocarburi	1,5—2,0%
— esteri	0,7—2,0%
— acizi	0,7—0,9%
— apă	7,0—8,0%.

Alchilarea catalitică a benzenului cu etilena în prezența trifluorurii de bor pe suport de alumină constituie ultimul procedeu sovietic descris în lucrarea menționată la începutul acestei prezentări.

Suportul folosit este o alumină cu densitatea de 0,59 kg/l și cu o suprafață specifică de 140 m²/g. Benzenul destinat alchilării este uscat în prealabil prin trecerea printr-o coloană cu alumină calcinată, umiditatea acestuia reducîndu-se astfel la 0,002—0,003%. Astfel uscat benzenul este introdus într-o coloană conținînd alumină saturată cu trifluorură de bor. Simultan se introduce etilena și trifluorura de bor.

Gazele și produsele lichide rezultate din reacție sînt separate într-o coloană de stabilizare ce funcționează la presiunea atmosferică în care alchilbenzenii sînt separați de etilena nereacționată și de trifluorura de bor.

Presiunea de lucru optimă la alchilare este de 15 at, iar temperatura optimă 150—180°C.

Procedeul Parex de separarea *n*-parafinelor este unul din cele două procedee recent puse la punct în R. D. Germană. Inițial, procedeul Parex pus la punct la combinatul Walter Ulbricht de la Leuna a folosit ca agent de adsorbție selectiv un aluminosilicat metalic cristalin cu diametrul porilor de 5 Angströmi cu ajutorul căruia separa *n*-parafinele din seria

C_{10} — C_{18}. Varianta recentă a acestui procedeu permite separarea *n*-parafinelor cu o puritate de peste 97% cu un randament de pînă la 95%. Perioada de utilizare a sitelor moleculare între două regenerări este între 7000 şi 9000 de ore. Datorită faptului că procedeul se bazează pe un şir de cicluri adsorbţie-desorbţie, se folosesc trei coloane cu site moleculare, în orice moment una fiind supusă adsorbţiei, iar celelalte două, desorbţiei. Procesul de adsorbţie are loc la temperaturi între 300 şi 400°C şi presiuni între 5 şi 10 at. Ca agent de desorbţie se foloseşte amoniacul.

Procedeul Parex mai conţine şi o metodă specială de regenerare a sitelor moleculare care permite ca acestea să-şi menţină activitatea iniţială mai mulţi ani.

După adsorbţie, are loc desorbţia cu amoniac, rezultînd un amestec de *n*-parafine şi amoniac, care este spălat cu apă pentru recuperarea amoniacului ce se recirculă şi separarea *n*-parafinelor.

Ca materii prime se pot folosi fracţii petroliere cu intervale de fierbere între 180—320°, care nu trebuie să aibă un conţinut în sulf de peste 0,01% şi un conţinut în olefine de peste 2%. În cazul în care aceste limite sînt depăşite, fracţiunile trebuie în prealabil hidrogenate.

Pentru o tonă de *n*-parafine se înregistrează următoarele consumuri specifice:

— site moleculare	0,35 kg
— amoniac	6 kg
— azot	1,5 nm^3
— silicagel	0,2 kg
— abur de 2,5 at	0,2 t
— apă de răcire	83 m^3
— apă proaspătă	0,3 m^3
— combustibil	0,088 t
— energie electrică	394 kWh

Procedeul Difex de distilare extractivă a butadienei din fracţia C_4 rezultată ca subprodus în instalaţiile de piroliză este cel de al doilea procedeu realizat în R. D. Germană în ultimii doi ani şi considerat ca important.

În acest procedeu, ca solvent se foloseşte dimetilformamida. Procedeul comportă patru faze, şi anume: distilarea extractivă, desorbţie, spălarea butadienei şi distilarea butadienei. Ca materie primă se foloseşte fracţia C_4 desulfurată care adusă în stare de vapori este spălată în contracurent cu dimetilformamidă. Extractul este supus unei distilări. În faza de desorbţie se separă butadiena brută de solvent care este recuperat. Butadiena brută este supusă apoi unei spălări pentru eliminarea unor subproduse solubile în dimetilformamidă şi apoi supusă unei distilări. Dimetilformamida înainte de a fi reutilizată este supusă unei distilări destinate eliminării dimerului butadienei, unor polimeri formaţi în timpul extracţiei, precum şi a apei. Rezidiile rămase de la distilarea dimetilformamidei pot fi utilizate drept combustibil.

Întreaga instalaţie alcătuită în majoritate din coloane poate fi executată din oţel carbon întrucît nu apar probleme speciale de coroziune.

Pornind de la o fracţie C_4 cu un conţinut de butadienă 1,3 de 40%, de butadienă 1,2 de 0,1% şi cu un conţinut în butan de 4% şi în 1-butene de 16,9% se obţine o butadienă cu un conţinut de 99,6% şi cu următoarele impurităţi: butan 0,39%, propină 0,0025% şi acetilene 0,004%.

Consumurile specifice de utilităţi pe tona de butadienă sînt următoarele:

— aburi	3,1 t
— apă de răcire	120 m^3
— energie electrică	360 kWh
— apă de condens	0,12 t
— dimetil formamidă	0,0015 t
— acid fosforic	0,0005 t

Randamentul în butadienă este de 97,5% raportat la cantitatea de butadienă existentă în fracţia C_4 folosită ca materie primă, iar randamentul în butan şi butene este de 99,5%.

În R. P. Polonă s-a elaborat un procedeu pentru fabricarea sulfatului de hidroxilamină prin reducerea electrolitică a acidului azotic în mediu de acid sulfuric. Problema cheie care se pune la acest procedeu constă în separarea sulfatului de hidroxilamină cristalizat din spaţiul catodic. Procedeul polonez pus la punct în fază de laborator foloseşte densităţi de curent mari care permit să se lucreze cu soluţii concentrate aproape de saturaţie. Soluţia din spaţiul catodic este evacuată într-un cristalizator unde este răcită cu formarea de cristale de sulfat de hidroxilamină. După separarea acestora soluţia mumă este reintrodusă în celulele de electroliză în amestec cu acid azotic şi sulfuric proaspăt. Avantajul acestui procedeu în comparaţie cu procedeele convenţionale în care separarea produsului finit se face prin evaporare constă în posibilitatea reciclării catalitului, posibilitate ce nu există în cazul procedeelor convenţionale.

Dezvoltarea industriei chimice în special şi a întregii economii în general în ţările capitaliste puternic industrializate trece aşa cum s-a afirmat, de exemplu, de către Comisia Economică a Pieţii Comune, pentru ţările membre ale acestei comunităţi printr-una din cele mai dificile situaţii din istoria acestei comunităţi. Experţii de la Bruxelles apreciază că în acest an venitul naţional brut va creşte în Anglia în anul 1972 cu 3 pînă la 3,5% ceea ce reprezintă un oarecare progres faţă de stagnarea din anul 1971. Pe ansamblul Pieţii Comune, aceiaşi experţi apreciază însă că acesta va creşte la ţările membre în anul 1972 cu numai 3% datorită inflaţiei şi creşterii cheltuielilor de fabricaţie. Pe ţări aceiaşi experţi apreciază că indicele de creştere va fi sub media susamintită în R. F. a Germaniei şi în Italia şi peste medie în Franţa. O situaţie similară s-a creat şi în S.U.A. unde în industria chimică, supracapacitatea existentă, stagnarea preţurilor, reducerea beneficiilor şi reducerea investiţiilor duc la un proces de stagnare. Problemele preţului de cost al produselor chimice au devenit foarte acute în ultimile luni. Pe baza unor studii efectuate în Olanda se apreciază că în perioada 1970—1975, investiţiile specifice din industria chimică se vor scumpi cu 40%. Pe de altă parte se apreciază că preţul ţiţeiului importat de toate ţările membre ale Pieţii Comune se va scumpi. Salariile au crescut în anul 1971 în industria chimică din majoritatea ţărilor membre ale Pieţii Comune. De asemenea industria chimică va trebui să cheltuiască sume tot mai mari în investiţii pentru protecţia mediului înconjurător, sume care nu aduc nici un fel de beneficiu direct. Astfel numai în Olanda întreprinderile chimice cheltuiesc suplimentar în anul acesta aproximativ 60 mil. dolari pentru prevenirea poluării, iar în R. F. a Germaniei, viitoarea legislaţie pentru protejarea naturii în prezent în fază de proiect impune industriei chimice investiţii suplimentare de circa 600 mil. dolari anual. Datorită comerţului internaţional de produse chimice, stagnant şi a supracapacităţilor de producţie disponibile nu se întrevede o posibilitate concretă de creştere corespunzătoare a preţului de vînzare al produselor chimice. În anul 1971 în industria chimică vest-europeană s-au luat unele măsuri foarte drastice. Astfel, pe baza unor date recent publicate, în Anglia numărul total al muncitorilor din industria chimică a fost redus în anul 1971 cu circa 3%, în raport cu anul 1970, ajungîndu-se astfel să se obţină aceeaşi producţie pe cap de salariat ca şi în anul 1970. Reduceri similare au avut loc şi în Olanda.

În ceea ce priveşte volumul investiţiilor din industria chimică conform unor studii efectuate de oficiul Naţional de Dezvoltare Economică a Angliei rezultă că acesta va scade de la 902 mil. dolari în anul 1971, la 696 mil. dolari în anul 1973, efortul de investiţii din industria chimică britanică din 1973 ajungînd astfel la nivelul anilor 1968—1969. În Belgia experţii acestei ţări întrevăd o scădere a volumului investiţiilor de la 11,5 miliarde franci belgieni în 1970, la 8,5 miliarde în 1972 şi probabil 7 miliarde franci în 1973. O situaţie similară este confirmată şi de directorii marilor concerne chimice olandeze. În R. F. a Germaniei situaţia este şi mai grea. Dintr-un studiu efectuat la mijlocul anului 1971 a rezultat că 40% din firmele care urmau să înceapă investiţii noi în anul 1971, au amînat începerea lucrărilor, iar restul firmelor le-au redus sensibil. Concernul BASF care a făcut în anul 1970 cele mai mari investiţii din lume şi-a redus în 1971 investiţiile la o valoare de circa 50% faţă de anul 1970, iar alte companii le-au redus cu 60%.

Compania Hoechst, de exemplu, a decalat realizarea unor instalaţii a căror investiţii sînt estimate la 35 mil. dolari. În anul 1971 în R. F. a Germaniei vînzarea produselor chimice a crescut cu 6% în 1971 în comparaţie cu 1970, iar exportul de produse chimice cu 6—7%. Cu toate acestea beneficiile scăzînd, s-au redus substanţial investiţiile. Cele trei mari concerne chimice vest-germane BASF, Hoechst şi Bayer au realizat pe primele trei trimestre ale anului 1971 beneficii cu 30% mai reduse decît pe aceeaşi perioadă a anului 1970. Institutul de cercetări economice IFO de la München prevede

o stagnare a exportului de produse chimice a R. F. a Germaniei pentru anul 1972, iar creşterea totală a volumului vînzărilor este apreciată a scade sub indicele realizat anul trecut de 6%. Este de subliniat faptul că volumul exportului este condiţionat de reevaluarea mărcii vest-germane, fiecare procent de reevaluare a mărcii reprezentînd pentru o pierdere în beneficiile industriei chimice de 55 mil. dolari. Dacă la aceste condiţii se mai adaugă şi tendinţele statului vest-german de a mări impozitele fără o majorare a preţurilor nu este de mirare că majoritatea firmelor vest-germane chimice îşi orientează investiţiile spre alte ţări. Dintr-o dare de seamă recent prezentată de H. Wagner preşedintele secţiei de inginerie de proces a VDI, rezultă că în anul 1971 indicele de creşterea productivităţii muncii exprimată prin valoarea producţiei pe cap de salariat a scăzut de la 7% în perioada 1960—1969 la circa 2% în 1971. Programa referitoare la dezvoltarea industriei chimice în R. F. a Germaniei, este după părerea aceluiaşi expert, extrem de greu de făcut, datorită în mod deosebit unor incertitudini în politica monetară internaţională şi în comerţul exterior. În anul 1972 se estimează că indicele de creştere al producţiei industriei chimice va fi cu ceva mai mare decît cel al întregii industrii dar de o importanţă deosebită pentru industria chimică a cărei producţie ocupă o pondere importantă la export, o constituie stabilitatea monetară. La începutul anului 1971 în literatura de specialitate vest-germană s-au publicat o serie de articole de prognoză pe termen lung din care rezultă că volumul producţiei industriei chimice a R. F. a Germaniei va atinge 160 miliarde mărci în anul 1985, din care 25 miliarde mărci vor fi realizate de produse necunoscute încă astăzi. Acum se poate afirma că atingerea acestor cifre depinde de cît de mult va continua să dureze actuala situaţie economică grea. Este totuşi de presupus că în perioade de timp mai îndelungate va apare o creştere destul de substanţială a produselor chimice care contribuie direct sau indirect la creşterea standardului de viaţă. Mai mult ca niciodată industria chimică trebuie să producă cantităţi din ce în ce mai mari de produse cu calităţi din ce în ce mai superioare şi la preţuri pe cît posibil constante. Or aceasta înseamnă de fapt o creştere continuă a investiţiilor ce se pot amortiza pe termen lung sau mijlociu, întrucît în nici un alt sector de producţie, creşterea producţiei nu este atît de dependentă ca în industria chimică, de investiţii. Experienţa acumulată pînă acum a dovedit că în industria chimică din R. F. a Germaniei că la fiecare 1,3 mărci investite se obţine un spor de producţie anual de 1 marcă. În aceste condiţii volumul investiţiilor a crescut în industria chimică vest-germană de la 2,3 miliarde mărci în 1962 la 5,6 miliarde mărci în 1970. Pe baza acestor indici pentru obţinerea unei valori de producţie de 160 miliarde mărci, volumul investiţiilor trebuie să crească continuu, urmînd să atingă în anul 1983 circa 14 miliarde de mărci. Dacă la această sumă mai trebuie adăugate investiţiile necesare în sectorul de extracţie şi preparare al materiilor prime şi în cel termoenergetic pentru alimentarea industriei chimice cu materii prime şi utilităţi, precum şi investiţiile în sectoarele de prelucrare a unor produse chimice se constată că volumul investiţiilor menţionate se dublează. Exportul de produse chimice al R. F. a Germaniei reprezintă 37,2% din volumul producţiei. Faptul că o producţie economică nu se poate realiza în condiţiile actuale şi de viitor decît prin instalaţii de capacităţi foarte mari a făcut pe mulţi experţi să sugereze ca noile capacităţi de producţie să fie instalate în străinătate. Oricum de pe acum chiar, unii specialişti apreciază că în anul 1980 investiţiile de capital vest-german în industria chimică din străinătate vor fi egale cu cele efectuate în R. F. a Germaniei. Şi această părere se referă numai la companiile chimice mari, la cele mici ponderea capitalului vest-german în străinătate apreciindu-se a fi mai mare decît în ţară.

Un alt expert vest-german F. Schumann subliniază într-o recentă lucrare faptul că nici un indicator nu ilustrează mai bine actuala poziţie a industriei chimice din R. F. a Germaniei decît scăderea curbei de investiţii. El arată că în anul 1971 beneficiile au scăzut cu 25—50% în raport cu anul 1970, şi că aceasta este principala cauză a scăderii volumului de investiţii. El întrevede o cooperare cu firme specializate din alte ţări pentru realizarea unor instalaţii de dimensiuni mari.

În Italia, anul 1971 nu a fost mai bun din punctul de vedere al dezvoltării industriei chimice. Volumul total al producţiei acestei ramuri a crescut cu circa 2% faţă de anul 1970, atingînd 6,15 miliarde dolari, iar pentru anul 1972 se prevede o creştere a producţiei pînă la 6,5 miliarde dolari. Situaţia firmelor taliene a fost atît de grea în ultimul timp încît grupul Montedisson nu a plătit dividente acţionarilor în 1970 şi probabil că nu le va plăti nici pentru anul viitor. Într-o situaţie mai puţin dificilă apare industria chimică franceză. Conform unei statistici efectuate în anul 1971 din 204 instalaţii petrochimice ce urmează a fi construite în anii 1971—1975, 43 de instalaţii vor fi construite în Franţa, 30 în R. F. a Germaniei, 28 în Italia şi 20 în Anglia. După părerea unor experţi francezi în anii care urmează, industria chimică franceză va cunoaşte un ritm de dezvoltare mai susţinut decît cea vest-germană. În planul de dezvoltare pe cinci ani elaborat de guvernul francez pentru perioada 1971—1975 se prevede un volum de investiţii pentru industria chimică franceză de circa 4 miliarde dolari. Principalele sporuri de producţie ce vor rezulta în urma alocării acestor fonduri vor fi în domeniul producţiei de materiale plastice, coloranţi, pesticide şi compuşi organici fluoruraţi. Producţia de etilenă a Franţei se va dubla în perioada 1971—1975. În afara acestor dezvoltări, concernele franceze chimice au început să facă investiţii în străinătate. Astfel, grupul Aquitaine a construit în S.U.A. o instalaţie de polimerizare pentru poliamide, urmînd ca monomerul să fie importat din Franţa, iar grupul Ugine Kuhlman intenţionează să construiască mai multe instalaţii în S.U.A.

Situaţia industriei chimice din S.U.A. poate fi expresiv exprimată prin titlul unui articol axat pe această temă şi apărut în revista Chemical and Engineering News din 10 ianuarie 1972, şi anume: „Anul nou este critic pentru întreprinderile chimice". Conform aprecierilor făcute în acest articol, rezultă că anul 1972 din multe puncte de vedere ca anul cel mai critic din istoria recentă a industriei chimice nord americane. Indicatorii de dezvoltare ce se vor realiza în industria chimică în acest an vor indica orientarea şi ritmul de dezvoltare al industriei chimice în anii care urmează.

Este de remarcat faptul că în S.U.A. indicele de creştere al industriei chimice de bază exprimat prin valoarea producţiei a crescut într-un ritm mai lent decît cel al întregii industrii. Beneficiile în industria chimică au scăzut mereu în ultimii ani. Între anii 1966 şi anul 1971, cu toate eforturile făcute în industria chimică pentru reducerea preţului de cost, creşterea producţiei exprimată prin valoarea vînzărilor a atins un indice mediu anual de 4%, iar volumul beneficiilor a scăzut anual în medie cu 4%. Dacă în acest an valoarea vînzărilor produselor industriei chimice ar creşte cu 12% beneficiul net al industriei chimice ar atinge 5,5% din volumul producţiei, nivel inferior valorii de 8,7% atins în 1964 şi de 8,1% cît s-a realizat în medie în ultimii cinci ani. Este de menţionat faptul că conform unor estimări recente beneficiul realizat de industria chimică din S.U.A. în anul 1971 a fost de 5,2%. În ceea ce priveşte nivelul preţurilor produselor chimice, acestea au crescut în perioada august 1969— august 1970 cu 1% şi apoi au prezentat o uşoară scădere, în timp ce preţul tuturor produselor industriale a crescut în perioada august 1969 — august 1970 cu 4,3%.

Grupele de produse chimice care au marcat cei mai ridicaţi indici de creştere a producţiei în ultimii doi ani sînt fibrele sintetice şi materialele plastice. Astfel, la fibrele sintetice, în primele trei trimestre ale anului 1971, nivelul producţiei a fost cu 12% mai mare decît pe aceeaşi perioadă a anului 1970. În ceea ce priveşte materialele plastice indicii cei mai ridicaţi de creştere a producţiei s-au obţinut în ultimele luni ale anului 1971. Astfel, în luna octombrie 1971, producţia de polipropilenă a fost cu 41% mai mare decît în octombrie 1970, cea de, clorură de polivinil cu 22%, cea de polietilenă de joasă presiune cu 20%, iar cea de polietilenă de presiune înaltă şi cea de polistiren cu 10%. În ceea ce priveşte produsele chimice organice de bază, se apreciază că pentru 14 produse principale de mare tonaj volumul producţiei a crescut în 1971 cu 2% faţă de anul 1970. În ceea ce priveşte principalele produse anorganice situaţia a fost mai grea. Astfel, în luna octombrie 1971, nivelul producţiei de acid clorhidric, acid sulfuric, acid fosforic, clor şi hidroxid de sodiu nu a depăşit pe cel din octombrie 1970. Dacă se analizează beneficiile realizate în întreaga industrie din S.U.A. şi se compară cu cele realizate în industria chimică se constată următoarele:

— beneficiile pentru întreaga industrie cu excepţia industriei chimice au crescut de la 13,3 miliarde dolari în 1961 la 25,2 miliarde dolari în 1970 ceea ce reprezintă o creştere de 90% în nouă ani;

— beneficiile în industria chimică au crescut de la 2 miliarde dolari în anul 1960 la 3,4 miliarde dolari în 1970, reprezentînd o creştere de numai 70% în nouă ani.

Dacă se analizează beneficiile realizate de primele opt companii pe perioada de nouă ani amintită, se constată, aşa cum rezultă din tabela de mai jos o diferenţiere foarte mare de la o companie la alta.

Compania	Beneficiu mil. dolari		% creştere
	1961	1970	
Celanese	21	51	+155
Dow Chemical	60	132	+120
Hercules	28	50	+ 79
American Cyanamid	49	86	+ 75
Du Pont	269	329	+ 22
Monsanto	69	78	+ 13
Union Carbide	142	157	+ 11
Allied Chemical	62	43	— 31
Total:	700	826	+ 18

O primă cauză a realizării unor beneficii mai reduse în industria chimică din S.U.A. în raport cu restul industriei este scăderea preţurilor produselor chimice şi creşterea preţului de cost. O a doua cauză o constituie cheltuielile mari din ultimii ani afectate depoluării mediului înconjurător.

Studiu cu privire la recentele schimbări în agricultura Europeană. În cadrul celei de-a 23-a Sesiuni ce a avut loc în perioada 7—10 februarie 1972 la Geneva, Comitetul pentru problemele agricole al Comisiei Economice pentru Europa de pe lîngă Organizaţia Naţiunilor Unite a prezentat o analiză a situaţiei agriculturii europene, din care se desprind următoarele:

Anul 1970/71 a fost, în general, un an cu condiţii meteorologice favorabile sau cel puţin satisfăcătoare pentru agricultură. În unele ţări s-au semnalat, însă, perioade mai lungi de secetă, astfel încît, dacă condiţiile au fost în general bune pentru culturile de cereale, nu se poate spune acelaşi lucru despre culturile rădăcinoase sau nutreţuri. Rezultatele globale ale producţiei vegetale au diferit de la ţară la ţară, în funcţie de raportul dintre suprafeţele cultivate cu cereale şi cele afectate culturilor ce au avut de suferit de pe urma secetei. Recoltele de cereale au fost în cele mai multe cazuri excelente, atingînd în unele ţări, printre care şi România, cifre record.

La culturile de porumb, cartofi şi sfeclă de zahăr, ca şi la legume şi fructe, s-au constatat atît pierderi datorită secetei, cît şi creşteri ale recoltei şi ale suprafeţelor cultivate. În afară de ţările în care condiţiile meteorologice au fost favorabile culturilor de sfeclă furajeră, masă verde, fîn etc., necesarul de nutreţuri a putut fi acoperit prin recoltele abundente la cerealele secundare.

În sectorul zootehnic, ca şi în cel al produselor din carne, rezultatele au variat în funcţie de condiţiile meteorologice, în ţările din răsăritul Europei înregistrîndu-se creşteri de 3—6%.

Obiectivele enunţate în domeniul politicii agrare prevăd o mare varietate de măsuri, care, deşi diferit enunţate de fiecare ţară în parte, urmăresc îmbunătăţirea producţiei agricole pe calea modernizării, raţionalizării, specializării, intensificării, ameliorării structurii, concentrării şi cooperării (pe verticală şi orizontală). Unul dintre obiectivele principale îl constituie integrarea agriculturii în ansamblul economiei naţionale, ţinînd cont de factorii sociali şi economici. Se remarcă tendinţa accentuată de ameliorare a calităţii produselor agricole, ca şi a sistemului de comercializare, pentru a asigura, pe lîngă satisfacerea cerinţelor pieţii în condiţii economice, şi o creştere a nivelului de trai al producătorilor. Practic, în toate ţările poate fi semnalată o intensificare a reorganizării sistematice a fondului funciar, ca şi o tendinţă de încurajare a fuzionării şi exploatării în comun a întreprinderilor agricole, adoptîndu-se variate măsuri de sprijinire pe cale juridică, economică şi financiară a gospodăriilor centralizate. De asemenea, au mai fost luate măsuri în favoarea agriculturilor din regiunile montane şi de punere în valoare a regiunilor insuficient exploatate sau degradate, datorită exploatărilor industriale, precum şi măsuri de sprijinire preferenţială a anumitor sectoare (de exemplu creşterea animalelor, combaterea bolilor etc.).

Multe ţări au luat în cursul anului 1971 măsuri de ordin social privind asigurările (acordarea, respectiv majorarea pensiilor, asigurare contra accidentelor, dreptul la concedii legale, ajutoare pentru gospodăriile ale căror terenuri nu pot fi ameliorate), cît şi de diminuare a fluctuaţiei mîinii de lucru. Din punctul de vedere al protecţiei mediului, sînt interesante planurile de evacuare a gunoaielor din fermele avicole şi fermele de porcine, ca şi eforturile de modernizare şi urbanizare a satelor.

Politica de preţuri a continuat să joace binecunoscutul său rol în politica agrară a ţărilor vestice, iar fluctuaţia cursului monetar a avut repercursiuni asupra raportului între cerere şi ofertă, ca şi a contingentărilor.

În unele ţări au fost adoptate măsuri de politică a preţurilor, cu scopul de a influenţa producţia agricolă. De asemenea, se semnalează tendinţa de înlocuire a sistemului de preţuri de susţinere printr-un sistem de preţuri minimale la import şi de taxe de prelevare, ca şi de drepturi de import.

★ ★ ★ ★

În Chile, la Concepcion, urmează să se construiască, în colaborare cu firma Lummus un complex petrochimic ce va costa 40 mil. dolari. Acesta va fi cel mai mare din ţară şi urmează să intre în funcţiune în 1974. Ca produse de bază se vor fabrica: acetaldehidă, acid acetic, acetat de vinil, oxo-alcooli şi gaze de sinteză, folosite parţial în ţară, iar restul se vor exporta în America de Sud.

★

Pe baza datelor obţinute timp de trei ani în instalaţia industrială de acid fosforic de la Marchon-Anglia, cu o capacitate de 270 t/zi P_2O_5, s-au demonstrat avantajele procedeului Kellog-Lopker de fabricare a acidului fosforic de cale umedă. Economiile realizate în procesul de fabricaţie au fost de 25% faţă de metodele clasice şi mai mari decît 15%, apreciat conform rezultatelor obţinute în pilot.

O serie de indicatori economici au fost mai avantajoşi în instalaţia industrială decît în pilotul experimental, de 60 t/zi P_2O_5. Astfel, sînt necesari 42 kWh/t P_2O_5, faţă de 53 cît erau de aşteptat şi cu mult mai puţin decît 105 kWh, în procedeele clasice.

Apa de răcire necesară a ajuns la 45 m^3/t, faţă de 54 m^3/t prevăzuţi, iar aburul la 0,6 t/t, faţă de 0,82 t/t.

★

În Finlanda, la Hanko, se construieşte o fabrică pentru producerea antibioticelor care urmează să intre în funcţiune în anul 1973. Capacitatea de producţie va fi de 90 t/an, cu 25 t mai mult decît s-a prevăzut iniţial.

★

În Uniunea Sovietică, la Nalchik, va intra în producţie, la sfîrşitul acestui an, o fabrică de piele artificială, cu o capacitate anuală de 20 mil. m^2. Procesul este în întregime automatizat.

★

La Zaluzi, Cehoslovacia, urmează să fie dată în funcţiune, în următoarele trei-patru luni, o fabrică de uree cu o capacitate anuală de 200 000 t, construită în colaborare cu Continental Engineering. Investiţiile au început în septembrie 1969. Fabrica va lucra după procedeul Stamicarbon.

★

În Olanda, la Delfzig, a intrat în funcţiune o fabrică de sodă calcinată cu densitate mare, ce lucrează după un procedeu nou aparţinînd Societăţii Akzo Salt Chem. Aceasta menţionează că aplică un procedeu de carbonatare, şi nu metoda clasică Solvay, îmbunătăţindu-şi astfel considerabil flexibilitatea în ceea ce priveşte domeniul de lucru la clor — sodă caustică.

★

În Anglia, la Milton Keynes — Buckinghamshire, Societatea Hoechst construieşte un mare centru de cercetări

chimico-farmaceutice, prevăzut a se realiza în mai multe etape. Investiţiile totale se ridică la 10 mil. lire, din care 1,8 mil. pînă în 1974, cînd este prevăzută intrarea în funcţiune.
Bugetul anual este de 600 000 lire şi prevede cercetări referitoare la metabolismul, cinetica şi toxicologia produselor farmaceutice care se realizează cu ajutorul materialelor radioactive.
Din bugetul total anual de 50 mil. lire, Fabwerke Hoechst a alocat circa 20 mil. pentru cercetări specific farmaceutice.

★

În S.U.A., la San Diego — California, Societatea Occidental Petroleum Corp. a pus la punct şi verificat într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de 4 t/zi, un nou procedeu de convertire a reziduurilor menajere în petrol şi gaze naturale de sinteză. Aceastea sînt mai întîi mărunţite şi uscate, iar materialele anorganice recuperate. Apoi sînt din nou măcinate şi încălzite la 450—600°C în atmosferă de gaz inert, pentru a se obţine 2 barile/t deşeu. Reziduul astfel carbonizat este ars, pentru a furniza căldura necesară procesului, iar o parte din gazul natural rezultat la piroliză este reciclat în proces, ca mediu inert. Cheltuielile sînt de 5 dolari pentru a se obţine produse care valorează 6 dolari.

★

Un procedeu nou de recuperare a bioxidului de sulf din gazele reziduale a fost experimentat în S.U.A. timp de peste 6 luni, într-o instalaţie-pilot construită la Clark Country — Nevada. Procedeul constă în stropirea sub formă de ceaţă a gazelor cu o soluţie de carbonaţi dizolvaţi în apă. Gazele calde evaporă apa, apoi părăsesc praful uscat format, care, topit, poate fi tratat cu cărbune şi CO_2, pentru a recupera carbonaţii. Hidrogenul sulfurat rezultat poate fi convertit la sulf.

★

În Republica Federală a Germaniei, la Günzburg, a început exploatarea unei fabrici pentru obţinerea peroxidului de amil. Acesta se fabrică în două calităţi, comercializat sub denumirea de Luperco 500 T (tehnic) 91—93% şi Luperco 500 R (recristalizat) 97%. De asemenea, este planificată şi producţia de pulbere 40%, care curge uşor (unghi de taluz foarte mic).

★

În Franţa, la Villers-Saint-Paul urmează să intre curînd în producţie instalaţia de 50 000 t/an „Styropoor". Aceasta a fost realizată în colaborare cu firma B A S F.

★

În Italia, la Scaolino —Toscana, Societatea Montecatini a terminat construirea unei instalaţii de bioxid de titan, care nu a intrat în producţie, deoarece funcţionarea ei duce la o poluare a apei mării, deoarece societatea prevede transportul apelor reziduale cu conţinut mare de acid sulfuric direct în mare. Instalaţia a costat 35 miliarde lire şi are o capacitate de 54 000 t/an.
Produsul finit este de tipul rutilului şi este oferit pe piaţă sub denumirea de TiO_2RS.

★

În Uniunea Sovietică, în anul 1975 producţia de îngrăşăminte cu fosfor va atinge 22,1 mil. t, faţă de 13,4 mil. t în 1970. Se prevede o creştere importantă a cantităţii de îngrăşăminte concentrate şi complexe. Tabela înfăţişează dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte cu fosfor (mii tone) pînă în 1975:

	1970 realizat	1975 planificat	Schimbarea planificată, %
TOTAL	13 400,0	22 100,0	+ 64,9
din care:			
— *Îngrăşăminte simple*	11 584,0	13 630,0	+ 17,7
— superfosfat simplu	8 501,5	7 827,0	— 7,9
— superfosfat concentrat	2 826,7	5 568,0	+ 97,0
— zgură fosfatică	256,4	235,0	— 8,3
Îngrăşăminte complexe	1 491,4	8 470,0	+467,9
— amofos	462,9	4 155,0	+797,6
— diamofos	—	50,0	—
— nitroamofoska	342,3	2 300,0	+571,9
— nitrofos	419,6	1 595,0	+280,1
— nitrofoska	258,4	370,0	+ 43,2

Conţinutul în substanţe nutritive va ajunge în medie la 39%, faţă de 27% în 1970.

Producţia de îngrăşăminte furajere pentru hrana animalelor, care a crescut de la 128 800 t în 1965 la 292 600 t în 1970, va atinge în 1975 circa 3 mil. t.

★

În Polonia, se construieşte şi urmează să intre în funcţiune în anul 1974 o fabrică de polipropilenă cu o capacitate anuală de 30 000 t, ce va lucra după licenţa firmei japoneze Mitsui Shipbuilding. Investiţiile sînt evaluate la 30 mil. dolari.
O mare parte din produsul finit este destinat exportului.

★

Conform datelor Oficiului Federal de Statistică, în Republica Federală a Germaniei s-au produs în anul 1971 cu 10,6% mai multe săpunuri şi agenţi de spălare, ajungînd la 1,146 mil. t, în valoare de 2,496 mil. D.M.
Rata de creştere cea mai mică, de +4,4% şi +1,6%, au avut-o agenţii de spălare universali, respectiv săpunurile. În schimb, s-au produs cu 16% mai mulţi detergenţi pentru menaj şi agenţi fini de spălare.

★

În Polonia, în momentul de faţă producţia de fibre sintetice este de 1,6 kg cap de locuitor şi an. S-a prezăvut ca pînă în 1975 această cifră să se dubleze. În anul 1970 s-au fabricat 56 000 t fibre sintetice, ceea ce reprezintă 40% din producţia totală de fibre chimice, care a fost de 139 000 t. În 1980, producţia va atinge 166 000 t.

★

În Egipt, lîngă Mersc Alam, în apropiere de Marea Roşie, zăcămintele de metale rare, descoperite cu cîţiva ani în urmă şi exploatate în momentul de faţă cu ajutorul dat de Uniunea Sovietică, conţin şi 0,02% tantal, ceea ce justifică exploatarea din punct de vedere economic. În afară de acesta zăcămintele mai conţin niobiu, care de obicei însoţeşte tantalul, staniul, wolframul şi galiul.
De asemenea , granitul de la ¡Abu Dabbab conţine şi tantal, apreciat la circa 3800 t.
Cantitatea de tantal din zăcămîntul de la Unweibi se apreciază la aproximativ 8 000 t.

★

În planul cincinal actua 1971—1975 producţia industrială a Republicii Democrate Germane este planificată să crească cu 34%, în cea mai mare măsură prin creşterea productivităţii muncii în industrie (35%). Investiţiile, în această perioadă, vor creşte pentru întreaga economie cu 29%, faţă de 1970.
Pentru producţia de cărbuni şi energie, a cărei dezvoltare şi stabilizare este principalul scop al actualului plan de perspectivă, se vor aloca 30% din totalul investiţiilor.
Pe locul doi se află extinderea bazei de materii prime, inclusiv explorarea şi exploatarea mai eficientă a zăcămintelor indigene.
Producţia industriei chimice va creşte conform planului în 1972 cu 6,7%, faţă de 1971, şi începînd cu 1973 cu mai mult de 8%.
Obiectivele principale pentru mărirea capacităţilor existente, cît şi pentru construcţia unor capacităţi noi sînt pentru: producţia de îngrăşăminte cu azot la Pisteritz, pentru cea de poliuretani la Schwarzheide, de materii prime pentru poliesteri la Schwedt, de olefine la Böhlen, de policlorură de vinil la Buno şi de benzi magnetice la Dessau.
Producţia de materiale plastice va atinge în 1975 circa 18 mil. t, cea de fibre sintetice 100 000 t şi cea de îngrăşăminte cu potasiu 2,9 mil t K_2O.

★

În S.U.A. pentru a mări depozitele de gaze naturale exploatabile din straturi puţin poroase, s-a elaborat

un program cunoscut sub denumirea de „Project Rio Blanco", care prevede utilizarea exploziilor atomice subterane.
Experienţe demonstrativ comerciale urmează să înceapă în mai 1972, în nordvestul statului Colorado, unde va avea loc o explozie atomică subterană.
Project Rio Blanco este prima fază a programului prevăzut a se desfăşura în trei etape. Dacă explozia din mai 1972 se va încheia cu succes, atunci în etapa a doua, la finele anului 1973, se va trece la încă patru pînă la şase explozii, iar în anul 1975, la 20—60 explozii.
Rezervele de gaze naturale din regiunea Rio Blanco din statul Colorado sînt evaluate la 280—340 miliarde m^3, urmînd ca aproximativ 35% din acesta să fie exploatate în următorii 25 ani.

★

În Uniunea Sovietică, în cincinalul în curs 1971—1975, se vor investi în industria chimică 17,2 miliarde ruble, ceea ce înseamnă aproape dublu faţă de 1966—1970. Din această valoare 9,9 miliarde ruble reprezintă lucrări de construcţie şi montaj.
Pînă în anul 1975, vor intra în funcţiune capacităţi noi de producţie pentru 940 000 t sodă, 1 mil. t sodă caustică, 654 000 t fibre chimice, 177 000 t antidăunători şi 1,7 mil. t materiale plastice. În general sînt planificate obiective de mare capacitate, mai mari decît cele de pînă acum, iar cele discontinue vor fi adaptate unor procedee continue.

● ● ●

✦ ✦ ✦ RECENZIE ✦ ✦ ✦

I. CADARIU: **CHIMIE FIZICĂ**, volumul II Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971, 427 p.

Sînt cursuri universitare care prin materialul expus şi, mai ales, prin modul de prezentare capătă o importanţă mult mai mare, interesînd largi cercuri de specialişti. Unul dintre aceste cursuri este „Chimia Fizică" a prof. Cadariu, care se distinge prin claritatea şi modul serios de abordare a problemelor. Preocupat de legarea de practică a materialului teoretic expus, autorul a reuşit să evidenţieze importanţa deosebită a noţiunilor de chimie fizică în aprofundarea problemelor de cercetare sau de stabilire şi control al tehnologiei.
Cartea este împărţită în trei părţi, prima fiind consacrată stărilor de agregare. Pentru starea gazoasă se insistă asupra vitezelor moleculare şi metodelor folosite pentru determinarea lor, a căror aplicabilitate în studiul reacţiilor chimice între molecule libere este de o deosebită importanţă. Studiul fenomenelor de transport este dezvoltat în mod special, importanţa acestuia pentru tehnică şi cercetarea fundamentală fiind recunoscută.
În cadrul „stării solide" se face o introducere în structura cristalină după care se discută reţelele moleculare evidenţiind compuşii de incluziune — clatraţii. Expunerea reţelelor atomice ar trebui mai dezvoltată într-o ediţie viitoare avînd în vedere importanţa lor în studiul macromoleculelor. Aceeaşi apreciere şi pentru semiconductoare, care sînt mai succint tratate decît starea metalică. Proprietăţile şi structura lichidelor sînt atent examinate insistîndu-se asupra viscozităţii.
Capitolele consacrate termodinamicii chimice sînt un exemplu de expunere clară a noţiunilor de termodinamică, folosind un bogat material demonstrativ matematic. Nici în acest caz latura aplicativă nu este omisă. După studiul efectului Joule-Thomson se insistă asupra utilizării practice la lichefierea gazelor prin diverse procedee. Introducerea în termochimie, ca şi studiul energiei reţelelor ionice se încheie cu numeroase exemple aplicative, des întîlnite în practică. Acordarea unui spaţiu larg principiului al II-lea al termodinamicii este cu totul justificat, autorul fundamentînd fiecare noţiune introdusă. Materialul teoretic privitor la eutropie şi potenţialele izobare cuprinde şi dese referiri la cazurile reale ivite în practică, ca şi studiul afinităţii chimice. Teorema lui Nernst, atent prezentată este, de asemenea, însoţită de aplicaţii chimice, în stabilirea reacţiilor posibile din punct de vedere termodinamic, sau în variaţia afinităţii de formare a oxizilor în funcţie de temperatură.
Echilibrelor chimice cu unul sau mai multe componente li se acordă capitole ample în care se examinează teoretic echilibrele ce se stabilesc în fiecare caz. Acest material interesează în mod deosebit cercetătorii şi tehnologii care se preocupă de echilibrul fazelor în anumite procese sau de separarea lor. În cazul sistemelor cu un singur component reţin atenţia transformările de fază alotropice, cărora li se consacră un vast material, cu numeroase diagrame explicative. Echilibrele bifazice constituie un alt subiect tratat pe larg, studiindu-se diverse echilibre întîlnite în practică: soluţii, amestecuri lichide, echilibre interfazice soluţie/solvent, echilibre de dizolvare sînt unele din domeniile abordate. Echilibrele polifazice care au cea mai mare importanţă tehnică sînt studiate cu seriozitate examinîndu-se izotermele diferitelor amestecuri binare sau izobarele respective cu dese referiri la condiţiile de distilare sau fracţionare. Amestecurile binare şi ternare solide sînt de asemenea atent expuse, numărul de diagrame prezentate ar putea, însă, să fie mai mare, ţinînd seama de importanţa şi varietatea cazurilor din practică. Ultima parte a cărţii este consacrată termodinamicii statistice, făcîndu-se o introducere privind bazele acestei discipline şi dezvoltîndu-se apoi calculul statistic al funcţiilor termodinamicii.
Prin modul de elaborare şi prezentare, lucrarea oferă un material complet celor interesaţi în acest domeniu fundamental al chimiei moderne.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Exactitatea dreptelor lui Dühring pentru soluţii apoase de săruri. Calculul teoretic al temperaturilor de fierbere ale unor soluţii apoase de săruri este posibil numai la concentraţii mici de substanţe dizolvate. La concentraţii mai mari, uzuale în practica industrială, nu dă rezultate concludente, astfel încît trebuie să se recurgă la valori măsurate, ceea ce prezintă deseori dificultăţi. Ca atare, prezintă interes să se rezolve asemenea probleme recurgînd la un număr cît mai mic de măsurători. O cale în acest sens o prezintă cunoscuta regulă a lui Dühring. Exactitatea ei pentru determinarea temperaturilor de fierbere ale unor soluţii apoase de săruri a fost verificată prin numeroase măsurători efectuate pe sistemele $H_2O/CaCl_2$, $H_2O/MgCl_2$, H_2O/KOH şi $H_2O/NaOH$. S-a constatat că regula lui Dühring este valabilă şi la presiuni, temperaturi şi concentraţii mari. Pentru cerinţe mai reduse de exactitate se poate recomanda şi o extindere a regulii lui Karr şi Murphy.

Rant, Z. şi Möhle, W., Chem Ing. Tech., **44**, nr. 5, mart. 1972, p. 261—265.

Energia coezivă a unor hidrocarburi lichide. Energia coezivă este proprietatea de bază folosită pentru prezicerea proprietăţilor unor amestecuri în teoria soluţiilor obişnuite. Ea se calculează, de obicei, din căldura de vaporizare stabilită experimental sau din date, de presiune de vapori.
În lucrare s-a adoptat definiţia lui Hildebrand şi Scott, după care energia coezivă este considerată aproximativ egală cu energia internă de vaporizare. A fost efectuată o analiză detaliată cu privire la energia coezivă a 31 de hidrocarburi din diferite clase cu scopul de a se putea prezice energia coezivă a unei hidrocarburi din volumul ei molar, precum şi cu privire la polarizabilităţi şi volumele van der Waals ale grupelor constituente. S-a stabilit că există o proporţionalitate între energia coezivă a hidrocarburilor şi numărul grupelor CH_2 echivalente, calculate cu ajutorul formulei lui Slater dacă se ia o densitate constantă de energie coezivă drept lege corespondentă pentru starea hidrocarburilor lichide. S-a găsit o relaţie simplă între energia coezivă pe grupă CH_2 şi volumul pe grupă CH_2 cînd densitatea de energie coezivă variază. Ca exemplu de aplicare a metodei descrise s-au calculat energiile coezive a două hidrocarburi: hexadecan la 25°C şi etilbenzen la 121°C.

Maffiolo, G., Vidal, J. şi Renon, H., Ing. Eng. Chem. Fundam. **11**, nr. 1, febr. 1972, p. 100—105.

Proprietăţile acide şi activitatea catalitică la $TiO_2 \cdot ZnO$. În cadrul unui studiu sistematic cu privire la proprietăţile acide şi activitatea catalitică ale unor oxizi de metale micşti care să nu conţină drept component un constituent esenţial al argilelor — SiO_2 sau Al_2O_3 — s-a cercetat comportarea unui nou tip de oxid mixt $TiO_2 \cdot ZnO$, ai cărui constituenţi în parte manifestă numai slabe proprietăţi acide.
Acest oxid de metale mixt a fost preparat prin coprecipitare eterogenă sau omogenă. Proprietăţile lui acide au fost măsurate prin titrarea unei suspensii în benzen cu *n*-butilamină în prezenţa diferiţilor catalizatori. Aciditatea Brönsted şi Lewis a fost determinată prin observarea spectrelor I.R. ale piridinei adsorbite pe suprafaţa catalizatorului.
S-a stabilit că $TiO_2 \cdot ZnO$ conţinînd circa 7 sau 57% ZnO manifestă o aciditatea mare (0,5—0,9 mmol/g şi o tărie acidă ridicată $H_o \leqslant -3$). Centrele acide sînt ambele de tip Brönstedt şi Lewis. Se afirmă că metoda de precipitare eterogenă, folosind hidroxid de amoniu, creează centre puternice acide, pe cînd metoda omogenă, folosind ureea, creează centre relativ slab acide.
Activitatea catalitică şi selectivitatea $TiO_2 \cdot ZnO$ s-a dovedit a fi foarte ridicate în cazul hidratării etilenei. Catalizatorul a fost, de asemenea, activ şi la alchilarea fenolului cu metanol.

Tanabe, K., Matsuzaki, I., Ichikawa, I. şi Hattori, H., Bul. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 1, ian. 1972, p. 47—51.

Extracţie selectivă cu dimetilformamida a unor compuşi oxidaţi din hidrocarburi parţial oxidate. Deşi dimetilformamida (DMF) este cunoscut ca un bun solvent, în esenţă neutru, nehidroxilic şi cu o constantă dielectrică mare, există puţine cunoştinţe asupra acţiunii şi selectivităţii lui la amestecuri complexe de componente polare şi nepolare, în special de amestecuri de hidrocarburi parţial oxidate.
În lucrare a fost studiată separarea cu DMF a două amestecuri diferite care au compoziţie chimică similară, dar diferă ca masă moleculară şi cantitatea de produse oxidate. Domeniul larg de lungimi de catenă ale acizilor şi polaritatea unor clase de compuşi prezenţi în cele două amestecuri reduc puţin selectivitatea DMF-ului. Acesta manifestă însă o bună capacitate de separare între compuşi cu oxigen polari şi hidrocarburi nepolari.
A fost studiată în mod detaliat solubilitatea acizilor în DMF ca funcţie de masa lor moleculară.

Bocca, P. L., Pacor, P. şi Variali, G., Chem. Ind. (Milano) **54**, nr. 3, mart. 1972, p. 214—217.

Determinarea solubilităţii gazelor în lichide cu ajutorul cromatografiei de gaz. Determinarea constantelor de solubilitate ale gazelor în compuşi organici este o problemă tehnică importantă.
Metoda cromatografică de determinare a solubilităţii oxigenului în lichide, propusă în lucrare, se deosebeşte de cele folosite anterior prin acea că saturarea lichidelor cu oxigen se face direct în locul introducerii probei.
Se descrie schema instalaţiei folosite şi se prezintă o cromatogramă tipică de separare a gazelor dizolvate.
Metoda propusă permite obţinerea constantelor de solubilitate cu o precizie destul de mare, eroarea relativă a determinării fiind de 2—3%.
Sînt date valorile constantelor de solubilitate ale oxigenului la 30°C în alcani $C_8 - C_{16}$, în alcooli $C_1 - C_8$ şi în unele hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, *p*-xilen).
În cazul utilizării ca dizolvant a *n*-decanului, toluenului şi hexanolului s-a determinat solubilitatea oxigenului funcţie de temperatură (30—150°C), solubilitate ce scade cu creşterea temperaturii.

Berezkin, V. G., Kruglikova, V. S. şi Sireaeva, V. E., Neftehimia, **12**, nr. 1, ian — febr. 1972, p. 130—135.

Determinarea funcţiilor termodinamice ale soluţiilor cu ajutorul cromatografiei de gaz-lichid. În articol se trec în revistă ultimele realizări din domeniul utilizării cromatografiei de gaz-lichid la determinarea proprietăţilor termodinamice ale soluţiilor, bazele metodice şi tehnica experimentării.
Se clasifică metodele cromatografice de determinare a termodinamicii soluţiilor: determinarea solubilităţii în coloana cromatografică, folosirea cromatografiei frontale, folosirea cromatografului cu aparat pentru analiza cantitativă a compoziţiei amestecului de echilibru.
Se arată modul de calculare a valorilor coeficienţilor de retenţie, precum şi determinarea experimentală a datelor de retenţie în scopul calculării funcţiilor termodinamice; modul de calcul al coeficienţilor de activitate-valori utilizate la calculul datelor termodinamice în cazul diluţiilor infinite.
În continuare se determină termodinamica soluţiilor de concentraţii medii şi ridicate care pentru teoria soluţiilor şi practicii utilizării ei prezintă un interes deosebit; se prezintă calculul căldurii molare de dizolvare, al entropiei molare de dizolvare şi al energiei libere molare.
Sînt enumerate o serie de lucrări în care determinarea funcţiilor termodinamice a soluţiilor diferitelor substanţe organice (parafine, izoparafine, olefine, hidrocarburi aromatice, alcooli, amine aromatice etc.) se face utilizînd această metodă.
Articolul are 152 referinţe bibliografice.

Korol, A. N., Usp. Him., **41**, nr. 2, febr. 1972, p. 321—345.

Aparatură pentru determinarea adsorbţiei amestecului azot-oxigen pe zeolit NaA. În unele cazuri, metoda de separare a oxigenului şi azotului din aer prin adsorbţie prezintă avantaje.

În lucrare s-a făcut un studiu sistematic a adsorbției amestecului binar O_2 — N_2 pe zeolit tip NaA.
Este descrisă instalația folosită pentru măsurarea echilibrului de adsorbție, în intervalul de presiune 1—760 mm Hg și de temperatură 78—300°K, pentru oricare sistem binar de gaze și vapori, unul din componente fiind un gaz paramagnetic (O_2 sau NO).
Instalația permite analizarea fazei gazoase la echilibru fără luare de probe.
Se descrie de asemenea un analizator magneto-electric pentru oxigen, cu sensibilitate în intervalul de presiune 1—760 mm Hg cu $\pm$0,05 mm Hg.

Arharov, A. M., Kalinnikova, I. A. și Serpinskii, V. V., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 3, mart. 1972, p. 538—540.

Cinetica procesului de evaporare a mercurului din soluții de hidroxid de sodiu. S-a cercetat influența intensității agitării, a temperaturii, a concentrației hidroxidului de sodiu și a conținutului de mercur dispersat în soluția alcalină asupra vitezei de evaporare a mercurului din leșiile de NaOH, obținute în procesul industrial de electroliză a NaCl. Fenomenul care provoacă limitarea procesului de evaporare a mercurului îl constituie difuziunea mercurului metalic, dizolvat la limita de separare lichid-gaz. Viteza de dizolvare a mercurului nu este constantă, datorită variației dimensiunilor particulelor de Hg care constituie dispersia și este cuprinsă între $2 \cdot 10^{-9}$ și $6 \cdot 10^{-8}$ g/cm^2·h.

Civiruk, V. P., Koneva, N. V. și Oruțki, M. I., Ucr. Him. J. **38**, nr. 3, mart. 1971, p. 275—276.

Cinetica hidrogenolizelor ale *n*-butanului și izobutanului cu ruteniu pe suport. Ruteniul este unul din cele mai active elemente pentru hidrogenoliza alcanilor. În lucrare a fost studiată hidrogenoliza *n*-butanului și izobutanului cu catalizator de ruteniu impregnat pe γ-alumină, într-un reactor catalitic cu agitare, la presiunea totală de 800 torr și domeniul de temperatură 85—130°C. Pentru *n*-butan, ordinul de reacție este 0,91 față de butan și 1,35 față de hidrogen, iar energia de activare, 48,1 kcal/mol, iar pentru izobutan, ordinul de reacție este 0,74 față de butan, 0,66 față de hidrogen, iar energia de activare 36,2 kcal/mol. S-a constatat că *n*-butanul reacționează de 10 ori mai repede decît izobutanul. În concordanță cu datele de distribuție a produselor s-a stabilit o schemă de reacție care cuprinde chemosorbția disociativă reversibilă a *n*-butanului și produselor de hidrogenoliză și scindarea ireversibilă a legăturilor C — C la hidrocarburi adsorbite pentru a da sperii mai mici adsorbite. Parametrii estimați arată că ruperea legăturilor C — C este cea mai lentă etapă din secvența de reacție și că ordinul prezis al reactivității este în concordanță cu analiza cinetică.

Kempling, J. Ch. și Anderson, R. B., Ing. Eng. Chem. Process Des. Develop., **11**, nr. 1, ian. 1972, p. 146—151.

Cinetica și mecanismul reacțiilor între *n*-sulfinil aniline și acid formic. A fost Studiată cinetica reacțiilor între *n*-sulfinilaniline și acid formic, în absență de catalizator — acid clorhidric și clorură de tionil. S-a stabilit că reacțiile urmează ecuația de viteză: viteza = k [R — C_6H_4 — NSO] [HCOOH]. Cercetările au fost efectuate pentru domeniul de temperatură 40—90°C în vederea obținerii valorilor energiei de activare dintre acid formic și *n*-sulfinilaniline. Acestea au fost 14,6 kcal/mol la *n*-sulfinilaniline, 15,1 kcal/mol la *n*-sulfinil-*p*-toluidină și 10,1 kcal/mol la *n*-sulfinil-*p*-cloranilină.
Pe baza datelor spectrelor R.M.N. se discută mecanismul reacțiilor.

Iamada, F., Nishiyama, T. și Emi, T., Bul. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 1, 1972, p. 271—277.

Cinetica de descompunere cu acid azotic a concentratelor apatitelor de Kola. S-a stabilit experimental că cinetica de dizolvare a apatitelor de Kola cu acid azotic concentrat (concentrații cuprinse între 0,5 și 10 moli/l), la temperaturi cuprinse între 20 și 80°C, are loc conform ecuației:

$$V_{lin} = K \cdot \exp(-E_A/RT) \cdot HNO_3,$$

în care V_{lin} este viteza liniară de dizolvare; K — factorul exponențial din ecuația lui Arrhenius; E_A — energia de activare avînd valorile $K = 1\,5175 \cdot 10^6$ mm·1·min^{-1}·mol^{-1}; $E_A = 56704{,}3$ J·mol^{-1}. Dependența pronunțată a valorilor constantei cinetice în funcție de temperatura de lucru și variația redusă a vitezei de dizolvare în funcție de intensitatea agitării, demonstrează că procesul de dizolvare este influențat în mod decisiv de reacția chimică.

Lakota, V., Chem. Prům., **22/47**, nr. 2, febr. 1972, p. 65—69.

Despre cinetica și mecanismul reacției de amonoliză oxidativă a izobutenei. Obținerea metacrilonitrilului prin oxidarea catalitică a amestecului de izobutenă și amoniac cu aer prezintă un interes deosebit fiind o metodă de sinteză de perspectivă.
În lucrare se studiază unele aspecte ale cineticii și mecanismul reacțiilor de bază ale amonolizei oxidative a izobutilenei pe catalizator de Bi — Mo — W pe suport modificat cu SiO_2.
Se dă schema instalației continue în care au fost efectuate experimentările la presiune atmosferică și temperaturi cuprinse între 420 și 470°C.
S-a studiat influența timpului de contact (0,4—5,2 s), a temperaturii (420—470°C), a raportului molar NH_3: izo-butenă (0—2,5) asupra indicatorilor procesului: grad de transformare a izo — C_4H_8, repartiția izobutenei reacționate la produsele de reacție, constantele de viteză a transformării brute.
S-au determinat mărimile energiei de activare și a factorilor preexponențiali ai reacției de formare a metacrilonitrilului, acetonitrilului, acidului cianhidric și bioxidului de carbon.
Se propune un mecanism de reacție.

Mehtiev, S. I., Dalin, M. A. și Guseinov, A. G., Neftehimia, **12**, nr. 1, ian — febr. 1972, p. 47—52.

Studiul cineticii de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă pe catalizatori de fier-crom la presiuni ridicate. S-a cercetat influența presiunilor cuprinse între 10 și 40 at asupra procesului de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă, pe catalizatori de fier-crom, la temperaturi de 380—500°C. Încercările s-au efectuat într-o instalație cu funcționare continuă. Pe baza datelor experimentale, s-au calculat constantele vitezelor de reacție ale procesului $CO + H_2 \rightleftarrows CO_2 + H_2$, pentru diferite condiții de lucru. A fost dedusă ecuația cinetică care descrie desfășurarea procesului de conversie.

Atroșcenko, V. I., Loboiko, A. I. și Zasorin, A. P., Ucr. Him. J., **38**, nr. 3, mart. 1971, p. 253—256.

Determinarea experimentală a parametrilor la otrăvirea catalizatorilor. După prezentarea cîtorva metode moderne cu privire la determinarea otrăvirii catalizatorilor, cu indicarea unor neajunsuri, se descrie o metodă cromatografică care permite măsurarea difuzivităților unor amestecuri de Ar/He printr-un catalizator de cobalt-molibden (Nalco 471) care conține o cantitate crescîndă de carbon. În fiecare caz, proprietățile catalizatorului au fost calculate astfel, încît difuzivitățile să reflecte structura poroasă totală. Rezultatele au arătat că cea mai mare parte din difuziune se produce în porii mari ai catalizatorului proaspăt, la catalizatorul otrăvit, însă, se produce o difuziune Knudsen prin micropori. Difuzivitățile măsurate descresc liniar cu creșterea conținutului în carbon. În mod similar descrește și aria suprafeței, astfel încît modulul Thiele se menține practic constant peste 16% greutate carbon. Densitatea granulelor crește însă cu creșterea conținutului de carbon, deoarece carbonul tinde să ocupe porii granulelor.
Sînt discutate implicațiile rezultatelor obținute la modelele curente de otrăvire ale catalizatorilor.

Rochardson, J. T., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., **11**, nr. 1, ian. 1972, p. 12—14.

Activitatea catalizatorilor de magneziu-crom în reacțiile de prelucrare ale *n*-heptanului. S-a cercetat activitatea catalitică a sistemului MgO — Cr_2O_3 în reacțiile de dehidrogenare, aromatizare și cracare a *n*-heptanului. S-a stabilit că activitatea catalizatorilor variază în funcție de raportul MgO/Cr_2O_3. Pentru fiecare din reacțiile cercetate există un raport optim al componentelor catalizatorului. În reacțiile de dehidrogenare s-au obținut rezultate optime folosind un catalizator cu 5% Cr_2O_3 și 95% MgO, iar în reacțiile de aromatizare — cu 90% Cr_2O_3 și 10% MgO. În toate cazurile, prezența etilenei în masa de reacție scade randamentul proceselor respective.

Krzywicki, A. și Malinowski, S., Przem. Chem., **51**, nr. 2, febr. 1972, p. 89—91.

INGINERIE CHIMICĂ

Cu privire la cinetica schimbului unor anioni organici pe rășini schimbătoare de anioni macroporoase. Îndepărtarea și a impurităților organice din apele care trebuie demineralizate în vederea obținerii apelor de cazan sau a apelor care trebuie purificate ca să fie utilizate drept ape potabile, ca și în cazul purificării apelor reziduale, este o problemă deosebit de importantă.
Dacă asemenea substanțe organice sînt prezente sub formă ionogenă atunci procedeele bazate pe schimb ionic sînt adecuate.
Pentru calcularea unei instalații industriale de schimb ionic sînt necesare indicații cu privire la comportarea la echilibru a rășinii și la mărimea rezistenței la transferul de materie. Pe baza rezultatelor experimentale s-a dedus că rezistența la transferul de materie, la sistemul anion organic/schimbător de ion macroporos, la anionii mai mici, poate fi descrisă cu bună aproximație cu relațiile cunoscute de transfer de materie și de căldură, neglijîndu-se potențialul de difuziune.

Ladendorf, K. F., Schlünder, E. U. și Sontheimer, H., Chem. Ing. Tech. **44**, nr. 5, mart. 1972, p. 337–341.

Cercetări asupra unui nou tip de filtru cu masa filtrată fibroasă pentru captarea ceții de acid sulfuric. S-a cercetat în faza-pilot și s-a introdus în exploatare industrială un nou sistem de filtre, care au dat rezultate bune în instalațiile de acid sulfuric prin procedeul cu camere. Drept elemente de filtrare, introduse în interiorul filtrelor, s-au folosit straturi din vată de sticlă, cu grosimea de 50 și 100 mm. Filtrele se caracterizează printr-o eficiență ridicată, randamentul de captare al ceții fiind de 92—95%, și o mare simplitate constructivă, înlocuirea ramelor cu straturi filtrante fiind deosebit de ușoară. S-a stabilit experimental că înlocuirea straturilor filtrante trebuie făcută la intervale de circa 6 luni.

Graczynski, A. și Krupa, F., Chemik, **25**, nr. 1, ian. 1972, p. 28–30.

Dezvoltarea unui model matematic pentru optimizarea în linie a unui reactor chimic autotermic. Lucrarea se referă la un studiu teoretic preliminar al unor probleme care trebuie luate în considerare înaintea instalării unui computer digital într-o unitate de sinteza amoniacului de mare dimensiune. În cazul reactorului chimic, problema importantă care se ridică este dezvoltarea unui model matematic care să poată fi aplicat în mod satisfăcător atît în faza de proiectare, cît și pentru controlul optim în timpul operației cu ajutorul unui computer în linie.
La stabilirea modelului matematic un accent deosebit se pune pe relațiile existente între situațiile critice ale ciclului autotermic și condițiile optime care trebuie atinse în timpul funcționării reactorului. De asemenea, s-a dat atenție criteriilor de simplificare a modelului matematic, în vederea realizării unui compromis rezonabil între timpul de calcul și capacitatea descriptivă a modelului ales, împreună cu dezvoltarea unor proprietăți care să definească strategia și programul de optimizare ales.

Biardi, G., Donati, G., Cotrone, A. și Buzzi-Ferraris, G., Ind. Chim. Ital, **8**, nr. 3, mart. 1972, p. 40–46.

Un aparat pentru observarea vitezei descompunerii termice a unui solid care degajă gaz. Pentru urmărirea cineticii descompunerii termice sub vid, a α-azidei de plumb:

$$PbN_6(s) \rightarrow Pb\ (s) + 3N_2(s) + 3\ N_2(g),$$

s-a construit un aparat a cărui tehnică și proiectare ar putea fi aplicată și la studii cinetice cu privire la descompunerea altor substanțe solide la care rezultă un gaz drept produs de reacție.
Principiul aparatului se bazează pe o determinare gravimetrică a gazului degajat la descompunere. Astfel, azotul rezultat la descompunerea azidei de plumb solide într-un cuptor tubular izotermic a fost adsorbit în altă parte a aparatului pe cărbune activat cald care este atîrnat pe una din brațele unei microbalanțe. Din creșterea în greutate a cărbunilor în timp se pot determina vitezele de descompunere. Presiunea în aparat în tot timpul operației s-a menținut la 10^{-4} torr.
Devierea maximă a rezultatelor constatate față de datele stoichiometrice a fost 0,5%.

Kleinberg, G. și Stein, F. P., Ind. Eng. Chem. Fundam. **11**, nr. 1, febr. 1972, p. 134–137.

CHIMIE ANORGANICĂ

Condițiile de formare a hidroxialuminatului de zinc. Cu ajutorul analizei roentgenofazice s-au cercetat condițiile de formare a hidroxialuminatului de zinc, stabilindu-se că acesta se poate forma prin precipitare din soluții, în stare pură, la raporturi hidroxid de zinc: hidroxid de aluminiu de 1 : 1 și 1 : 2. Prin fierberea soluțiilor mamă cu hidroxid de zinc, are loc descompunerea acestuia, cu punerea în libertate de oxid de zinc. Pe baza analizelor roentgenografice s-a stabilit că cristalele de hidroxialuminat de zinc prezintă o structură stratificată.

Cealîi, V. P. și Makarova, Z. I., Ucr. Him. J., **38**, nr. 2, febr. 1972, p. 154–157.

Cercetarea stabilității termice a fosfaților metalelor alcaline. S-au cercetat procesele termice legate de pierderi de greutate (disociere termică, volatilizare) în cazul fosfaților metalelor alcaline, încălziți în atmosferă de aer uscat și în vapori de apă. În domeniul sistemelor de tipul $M_4P_2O_7$ — M_2O, în urma disocierii termice în aer uscat, se formează amestecuri azeotrope. În cazul fosfaților de potasiu, compoziția amestecului azeotrop este de 80% (molare) K_3PO_4) și 20% (molare) $K_4P_2O_7$. Stabilitatea termică a fosfaților în sistemul P_2O_5 — M_2O depinde de valoarea raportului M_2O/P_2O_5, fiind maximă pentru ortofosfați. În prezența vaporilor de apă stabilitatea fosfaților (în special a ortofosfaților) scade.

Bekturov, A. B., Urih, V. A., Tihonov, V. V., Serazetdinov, D. Z. și Siniaev, V. A., Neorgan. Materiali, **8**, nr. 2, febr. 1972, p. 303–307.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Sistemul H_2O — $H_4P_2O_7$ — H_2O la 0 și 25°C. Soluțiile de polifosfați de amoniu sînt îngrășăminte lichide, relativ concentrate, reprezentînd surse efective de azot și fosfor drept hrană pentru plante. O parte considerabilă de fosfați condensați în îngrășămintele de polifosfați il reprezintă pirofosfații. Ca urmare a fost efectuat un studiu al solubilității pirofosfaților de potasiu la 0 și 25°C în vederea stabilirii folosirii potasiului în soluții și suspensii de polifosfați.
Pirofosfații de potasiu au fost preparați încălzind la 500°C K_2HPO_4, a rezultat pirofosfatul de potasiu, $K_4P_2O_7$, din care, în continuare, au fost obținuți următorii pirofosfați: $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$, $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$, $K_2H_2P_2O_7$, $K_2H_2P_2O_7 \cdot 0{,}5\ H_2O$, $K_3H_5(P_2O_7)_2$ și $KH_3P_2O_7 \cdot H_2O$. Acestora li s-au efectuat studii de difracție cu raze X, precum și de solubilitate la 0 și 25°C. Pe baza datelor cunoscute din literatură cu privire la sistemul K_2O — $H_4P_2O_7$ — H_2O și a celor cu privire la sistemul H_2O — — H_3PO_4 — H_2O au fost preparate apoi amestecuri de echilibru, cărora li s-au determinat solubilitățile.

Frazier, A. W., Scheib, R. M. și Lehr. J. R., J. Agr. Food Chem. **20**, nr. 1, ian. — febr. 1972, p. 146–150.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Elaborarea și cercetarea unui nou procedeu de inducție pentru obținerea sulfurii de fier. A fost elaborat la scară de laborator și verificat la scară industrială un nou procedeu de obținere a sulfurii de fier, pe baza reacțiilor directe dintre S și Fe, realizate în cuptoare de inducție cu creuzet. Procesul are loc conform reacțiilor: $Fe + S = FeS$, în cazul sintezei directe din elemente, și $Fe_2S + Fe = 2FeS$, în cazul folosirii drept materie primă a piritei. În cazul utilizării piritei (materie primă mai ieftină), procesul se inițiază la temperaturi de circa 800°C. Topitura de FeS scursă din cuptor are o temperatură de 1 350—1 450°C. Consumul mediu de energie electrică este de 1 350 kWh/t FeS în cazul aplicării procesului continuu și de 1 490 kWh/t FeS în cazul procesului discontinuu.

Golubcikova, E. S., Krîjanovski, O. M. și Puşcealovski, A. D., Ucr. Him. J., **38**, nr. 2, febr. 1972, p. 201–204.

Situația mondială în domeniul bioxidului de titan. Se prezintă starea actuală a producției mondiale de TiO_2 pigment, situația în domeniul materiilor prime, structura consumului mondial de TiO_2, analiza prețurilor și prognoza. Se apreciază că procedeele bazate pe cloru-

rare, deşi se caracterizează printr-un flux tehnologic mai simplu decît procedeele bazate pe atacul minereului cu acid sulfuric, prezintă totuşi o seamă de dificultăţi importante, printre care se numără, în primul rînd, coroziunea intensă a utilajelor şi lipsa unor rezerve suficiente de rutil — principala materie primă necesară pentru aceste procedee.

Mankowski, E., Przem. Chem., **51**, nr. 2, febr. 1972, p. 78–81.

Mecanismul generării exploziilor în gazul de sinteză la ieşirea din compresoare. S-a cercetat mecanismul de autoaprindere şi explozie a gazului de sinteză din industria amoniacului, format dintr-un amestec de hidrogen-azot în raport 3:1, în cazul survenirii unor scăpări de gaze în atmosferă. S-a stabilit că în perioada iniţială, gazul de sinteză formează în aer o undă de şoc sferică. Aceasta provoacă încălzirea aerului înconjurător pînă la o temperatură la care devine posibilă inflamarea substanţelor combustibile (uleiuri, unguenţi etc.) sau autoaprinderea gazului de sinteză. Mecanismul procesului de autoaprindere s-a cercetat într-o instalaţie specială şi a fost înregistrat cu ajutorul unor camere fotografice cu declanşarea ultrarapidă.

Wolanski, P., Chemik, **25**, nr. 1, ian. 1972, p. 23–27.

Limpezirea unor soluţii de fosfat de amoniu folosite drept îngrăşămînt. Procesul de fabricare a acidului fosforic pe cale umedă este mai economic decît cel termic ca sursă de fosfor pentru soluţii de fosfat de amoniu folosite drept îngrăşămînt. Acidul obţinut are însă dezavantajul că, de obicei, conţine cantităţi apreciabile de impurităţi metalice — mai ales de fier solubilizate la acidularea minereurilor, prepararea soluţiilor de fosfat de amoniu din aceşti acizi; impurităţile formează precipitate de fosfaţi ai impurităţilor metalice, în îngrăşămîntul lichid fabricat, ceea ce reprezintă un impediment serios la mînuirea mecanică a îngrăşămintelor ca fluide. Formarea unor asemenea nămoluri poate fi prevenită, însă, prin adăugare de fluor, fie sub formă de fluorură, fie sub formă de fluosilicat. Cantitatea de fluor adăugată trebuie să fie corelată cu cantitatea din fiecare impuritate prezentă, precum şi cu cantitatea de fosfat prezentă ca pirofosfat. În cazul prezenţei unor fosfaţi cu grad de condensare superior formarea nămolului de precipitate de fosfaţi ai impurităţilor se produce mai greu, însă acest aspect dispare la transformarea, prin hidroliză, a acestor polifosfaţi în piro şi ortofosfaţi. Se indică modalitatea de stabilire a unui conţinut optim de fluor pentru o soluţie de îngrăşămînt.

Frazier, A. W., Scheib, R. M. şi Thrasher, R. D., J. Agr. Food. Chem. **20**, nr. 1, ian. – febr. 1972, p. 138–145.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Solubilitatea Cu_2Se în ZnSe şi CdSe. În legătură cu producţia de substanţe luminofore s-a cercetat solubilitatea Cu_2Se în ZnSe şi CdSe, în intervalele de temperaturi 700—1000°C şi 600—850°C. Pe baza datelor experimentale a fost dedusă ecuaţia generală care exprimă solubilitatea în funcţie de temperatură a seleniurii de cupru în seleniurile de zinc şi de cadmiu. Solubilităţile s-au determinat prin metoda de difuziune.

Vişniakov, A. V. şi Harif, I. L., Neorgan. Materiali, **8**, nr. 2, febr. 1972, p. 217–219.

CHIMIE ORGANICĂ

Iodurarea compuşilor epoxidici nesaturaţi. Produsele de reacţie. Pe linia cercetărilor asupra unor reacţii de adiţie cu formări de cicluri intramoleculare, au fost efectuate lucrări experimentale de iodurare a unor compuşi nesaturaţi cu un ciclu epoxidic în moleculă. Compuşii epoxidici nesaturaţi în care legătura dublă se găseşte în poziţia α faţă de ciclul oxidic, în timpul iodurării în soluţii apoase, formează alcooli nesaturaţi, în timp ce compuşii nesaturaţi în care legătura dublă se găseşte în poziţia γ faţă de ciclul oxidic, trec în derivaţi ai tetrahidropiranului.

Ghevaza, I. I., Staninet, V. I. şi Şilov, E. A., Ucr. Him., J., **38**, mart. 1972, p. 265–267.

Reacţia dintre 2-metil-3,5-heptadiin-2-ol cu glicoli. Alcooli diacetilenici terţiari în condiţiile efectuării reacţiei (100—110°C) se transformă în diacetilene substituite care reacţionează cu glicolii formînd, respectiv, cu α-glicolii-1,3-dioxolani, cu β-glicolii-1,3-dioxani, iar cu γ-glicolii — esteri etinilvinilici conţinînd gruparea hidroxilică în restul alcoxilic.
S-au studiat condiţiile adiţiei nucleofile a α- şi β-glicolilor la 2-metil-3,5-heptadiin-2-ol.
Sinteza alcoolului diacetilenic s-a făcut prin condensarea nesimetrică a dimetiletinilcarbinolului cu brompropină şi clorură de propargil, cu randament de 45%.
Reacţia cu glicolii are loc la 150—160°C, alcoolul iniţial suferind o reacţie de descompunere cu formare de acetonă şi metildiacetilenă, care reacţionează cu glicolii la legătura marginală acetilenică formînd cu α-glicolul, 1,3-dioxolan (randament 32—43%), iar cu β-glicolul, un ester etinilvinilic conţinînd grupare hidroxilică (randament 42%).
Se descrie modul de lucru şi se prezintă caracteristicele compuşilor sintetizaţi.

Volkov, A. N., Skvorţov, I. M. şi Ovsepian, J. A., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 3, mart. 1972, p. 586–588.

Determinarea configuraţiei alcoolilor steroidici cu ajutorul spectrometriei de masă. Spectrometria de masă se utilizează pe scară largă în scopul rezolvării problemelor de structură ale chimiei organice şi, în special, a chimiei compuşilor naturali.
Se prezintă rezultatele cercetării prin această tehnică a alcoolilor steroidici arătîndu-se mecanismul deshidratării alcoolilor în condiţiile metodei utilizate.
După exemplul unui mare număr de alcooli secundari epimerici din seria 3-, 11-, 12-, 14-, 15-, 16-, 17-, 20- şi 24-oxisteroizilor, derivaţi ai androstanului, pregnanului şi holestanului, precum şi a alcoolilor terţiari epimerici din seria estranului, se arată că în cazul în care gruparea oxi- se găseşte într-o regiune a scheletului steroidic suficient de stabilă se poate aplica cu succes spectrometria de masă în scopul determinării configuraţiei acestor alcooli.
În majoritatea cazurilor studiate, gruparea oxiaxială se elimină mai uşor prin ciocnirea cu electroni sub formă de apă decît grupările ecuatoriale, datorită separării elementelor apei probabil prin mecanism 1,3- sau 1,4- *cis*-diaxial.
Articolul are 31 referinţe bibliografice.

Vulfson, N. S., Zareţkii, V. I. şi Zaikin, V. G., Uspehi Him., **41**, nr. 2, febr. 1972, p. 272–286.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Obţinerea acidului brasilic prin ozonoliza industrială a acidului erucic. Acidul brasilic constituie o materie primă valoroasă pentru sinteza unor plastifianţi, lubrefianţi, fibre sintetice şi materiale plastice. Acidul brasilic s-a obţinut prin ozonoliza acidului erucic, $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_{11}COOH$, obţinut la rîndul său prin distilarea acizilor graşi conţinuţi în uleiul de rapiţă. S-a supus la ozonizare acidul erucic tehnic (89%), dizolvat în acid acetic, la temperatura de 30°C, într-un curent de oxigen ozonizat, conţinînd circa 5—10% O_3. Acidul brasilic se poate separa din masa de reacţie prin două procedee, ale căror fluxuri tehnologice au fost cercetate. Folosind procedeul bazat pe recristalizări repetate din alcool etilic şi benzen, se obţine acid brasilic, $HOOC(CH_2)_{11}COOH$, cu o puritate de 99,9%, la un randament de extracţie de 51,6%.

Zwierzykowski, W., Marcinkiewicz, J., Szelag, H. şi Newiadomski, H., Przem. Chem. **51**, nr. 2, febr. 1972, p. 82–85.

Alchilarea *p*-cresolului cu metanol (obţinerea 2,4-dimetilfenolului). Xilenolii găsesc o întrebuinţare largă la obţinerea de antioxidanţi, polimeri, plastifianţi. În lucrare se stabilesc condiţiile de alchilare a *p*-cresolului cu metanol la 2,4-xilenol în prezenţa oxidului de aluminiu.
Se studiază influenţa temperaturii (200—330°C) asupra alchilării *p*-cresolului lucrînd cu o viteză volumară de 0,8 h^{-1} şi raport echimolar al componentelor constatîndu-se creşterea randamentului 2,4-xilenolului cu creşterea temperaturii, valoarea maximă fiind la 290—330°C (circa 63% raportat la *p*-cresol reacţionat).
Lucrînd la 290°C, viteză volumară 0,8 h^{-1} şi raport molar metanol-*p*-cresol 0,5 ÷ 5,0 s-a constatat scăderea randamentului 2,4-xilenolului cu creşterea raportului molar de la 70,6 la 20,1%, în timp ce randamentul în principalul produs secundar al reacţiei — 2,4,6-trimetilfenol creşte de la 16,4 la 34,6%.

Rectificarea alchilatului pe o coloană discontinuă avînd 50 t.t. permite separarea unui 2,4-xilenol avînd o puritate de 99,4%.

Ciurkin, I. V., Lebehov, A. G. şi Masagutov, R. M., Neftehimia, **12**, nr. 1, ian. – febr. 1972, p. 87–90.

Producerea izoprenului. III. Dehidrogenarea ieftină a fracţiilor C_5. În încheierea unei serii de articole privind obţinerea izoprenului (cf. Chem. Process Eng. 53, nr. 1 şi 2, ian. şi febr. 1972), se descrie obţinerea izoprenului din fracţii C_5. Sînt prezentate pe rînd extracţia cu acid sulfuric a izoamilenelor din benzina uşoară de la cracarea catalitică, dehidrogenarea Dow în fază de vapori la 550°C şi presiune atmosferică, dehidrogenarea Hondry la 550°C şi presiune redusă. Pentru fiecare procedeu se dau consumurile specifice. În final se face o analiză economică comparativă a procedeelor SNAM — Progetti (din acetilen-acetonă), SD-Goodyear (din propenă), IFP şi Bayer (din formaldehidă — izobutenă), Dow — Arco şi Hondry — Arco (din izoamilene).

Reis, T., Chem. Process. Eng., **53**, nr. 3, mart. 1972, p. 66–68.

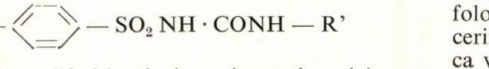
MEDICAMENTE

Substanţe chimice cancerigene. Se discută pe larg, utilizîndu-se informaţii recente, substanţele chimice cancerigene; activitatea lor pare a fi corelată cu caracterul de reactanţi puternic electrofili (sau cu posibilitatea de a se transforma într-un astfel de reactant), reacţionînd neenzimatic cu centre nucleofile din acizi nucleici şi proteine. Se enumeră hidrocarburile aromatice policiclice, aminele aromatice şi nitroderivaţii (în special benzidine, 2-naftilamine şi derivaţii lor), coloranţii azoici (în special galbenul de metil, pînă recent admis drept colorant alimentar), agenţii de alchilare (unii utilizaţi ca agenţi de reticulare în textile), N-nitrozo-compuşi, diverse alte substanţe, substanţe anorganice cum ar fi compuşii nichelului, cromului, cadmiului şi beriliului. La fiecare clasă se discută substanţele reprezentative, implicaţiile folosirii lor în laborator şi industrie, cazurile cunoscute de îmbolnăvire.

Searle, C. E., Chem. Ind. (London), nr. 3, febr. 1972, p. 111–116.

Noi substanţe antidiabetice active peroral. III. Dintre compuşii fenil-sulfonil, hipoglicemic active, cele mai cunoscute în terapia diabetului sînt sulfonil-ureele alchil şi cicloalchil substituite. Ulterior s-a stabilit că şi alte sulfoniluree substituite sînt active.

În cadrul lucrărilor cu privire la sintetizarea unei serii de sulfoniluree substituite, autorii s-au preocupat cu sinteza unor acil-amino-etil-fenil-sulfonil-semicarbazide cu formula generală.



în care X şi R' reprezintă diferiţi substituenţi menţionaţi în lucrare. Aceşti compuşi au fost preparaţi prin tratarea pirazin-, chinolin- sau chinoxalin- carboxamido-etil-benzen-sulfonil-uree cu hidrazine.

Rezultatele unor teste farmacologice cu privire la activitatea lor antiglicemică la şoareci şi şobolani, au arătat o variaţie a acestei activităţi la diferiţi compuşi, care depinde de ambii substituenţi, X şi R'. Substituentul R' posedă o mare influenţă asupra activităţii. În ceea ce priveşte pe X, compuşii pirozinilici sînt, în general, mai potenţi decît cei chinoxalinici şi chino-linici. Mulţi din compuşi sînt foarte activi, chiar în doze mici.

Ambrogi, V., Bloch, K., Daturi, G., Logemann, W., Parenti, M. A. şi Tommasini, R., Arzneim. – Forsch. (Drug. Res.), **22**, nr. 3, mart. 1972, p. 542–544.

CHIMIE ANALITICĂ

Amoniacul în analiza organică. Determinarea separată a fluorului organic şi anorganic în cazul prezenţei lor simultane. În literatură lipsesc date privind determinarea separată a fluorului legat organic şi a celui anorganic.

Se elaborează o metodă de determinare a conţinutului total de fluor şi, separat, a fluorului legat organic şi anorganic într-un amestec al unei substanţe organice conţinînd fluor şi o fluorură de metal. Metoda se bazează pe piroliza amestecului într-un curent de amoniac cu adaos de sulfat de amoniu — determinarea finală a ionului de fluor făcîndu-se prin titrare torimetrică.

Se dau rezultatele determinării: fluorului în fluorurile metalice (SrF_2, BaF_2, MgF_2, HoF_3, GdF_3 etc.); fluorului în compuşii organici conţinînd fluor (acid *m*-fluor-benzoic, *o*-fluor-benzamida etc.) cu adaos de sulfat de amoniu; conţinutului total de fluor în amestecuri de fluoruri metalice şi compuşi organici; separat a fluorului legat organic şi anorganic în amestecuri şi în cauciuc.

Se prezintă rezultatele prelucrării statistice a datelor.

Volodina, M. A. şi Pivovarova, A. A., J. Anal. Him. **27**, nr. 3, mart. 1972, p. 568–573.

Metodă coulometrică de microdeterminare a hidrogenului activ în compuşii organici. Dintre numeroasele metode de determinare a hidrogenului activ din compuşii organici o aplicare mai largă au căpătat metodele bazate pe reacţia cu CH_3MgI şi cu $LiAlH_4$. În lucrare se descrie o metodă de microdeterminare, folosind hidrura de litiu şi aluminiu, care, spre deosebire de CH_3MgI, reacţionează aproape instantaneu cu hidrogenul activ la temperatura camerei. Hidrogenul rezultat din reacţie se arde, iar cantitatea de apă rezultată se determină apoi după cantitatea de electricitate utilizată la electroliză. Măsurarea cantităţii de electricitate se face folosind un aparat care menţine automat constantă intensitatea curentului şi înregistrează durata electrolizei. Determinarea este automatizată şi efectuarea ei se rezumă la introducerea în balonaşul de reacţie a probei de substanţă analizată, pornirea aparatului şi citirea rezultatului pe scală. Se descrie instalaţia folosită, modul de lucru şi de calcul a hidrogenului activ.

S-au folosit următorii compuşi organici: fenolftaleină, acid benzoic şi clorbenzoic, difenilamină, mentol, trifenilcarbinol, β-naftol — determinîndu-se hidrogenul activ cu o eroare absolută de $\pm$ 0,03%.

Anisimova, G. F. şi Klimova, V. A., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 3, mart. 1972, p. 581–583.

Determinarea fotometrică a anilinei. S-a studiat reacţia de oxidare a unor amine aromatice cu amidopirina (1-fenil-2,3-dimetil-14-dimetilamino-5-pirazolonă) în mediu acid.

În cazul oxidării anilinei cu amidopirina cu ajutorul $K_3Fe(CN)_6$ — oxidant — formarea de produse colorate poate fi rezultatul următoarelor procese: anilină + oxidant, amidopirină + oxidant şi anilină + amidopirină + oxidant. În scopul studierii metodei de determinare a anilinei s-au căutat condiţiile în care este predominant al treilea proces, primele două fiind reduse la minimum. Pentru stabilirea condiţiilor randamentului maxim în produs colorat, după cel de al treilea proces s-a folosit metoda planificării experimentelor. În concordanţă cu cerinţele metodei şi pe baza datelor apriorice s-au considerat ca variabile independente următoarele mărimi: X_1 — concentraţia amidopirinei; X_2—concentraţia $K_3Fe(CN)_6$; X_3—*p*H-ul mediului în care se desfăşoară reacţia; X_4 — concentraţia soluţiei tampon folosită la stabilirea *p*H-ului mediului.

Ca parametru de optimizare s-a luat coeficientul molar de extincţie pentru anilină (ε_a). Se prezintă matricea planificării şi rezultatele experienţelor. Maximul de absorbţie a luminii se găseşte la 540 nm, valoarea coeficientului de extincţie fiind de $2{,}58 \cdot 10^4$ şi corespunzînd următoarelor valori: $\widetilde{X}_1 = 0{,}006$ M, $\widetilde{X}_2 = 0{,}008$ M; $\widetilde{X}_3 = 40$; $\widetilde{X}_4 = 0{,}005$ M.

Korotkova, V. I. şi Noskov, V. V., J. Anal. Him. **27**, nr. 3, mart. 1972, p. 580–586.

Determinarea niobiului, titanului şi fierului folosind un polarograf de curent alternativ. În ultima vreme a căpătat o largă răspîndire folosirea polarografiei de curent alternativ.

În scopul măririi preciziei de determinare a Fe, Ti, Nb în aliaje pe bază de Nb, Ta, precum şi a Fe, Ti, Nb în tantalul metalic şi în combinaţiile acestuia în prezenţă de acid fosforic, s-a studiat posibilitatea folosirii unui polarograf de curent alternativ.

Se dau: valorile constantelor de viteză de reducere a Fe(III), Ti(IV) şi Nb(V) în prezenţă de acid ortofosforic; rezultatele prelucrării statistice a datelor obţinute la determinarea impurităţilor de Fe şi Ti în niobiul metalic; rezultatele determinării prin metoda polarografică a Fe, Ti şi Nb. De asemenea se

MŰSZAKI KÖNYV... DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1893

prezintă dependența înălțimii vîrfurilor polarografice de conținutul în Nb, Fe și Ti, precum și polarogramele pentru Fe și Ti în prezență de Nb și Ta în soluții de acid fosforic. Valorile constantelor de viteză ale procesului electrochimic de reducere, calculate pe baza componentelor active și reactive ale curentului celulei arată că procesul de reducere a Fe(III) și Ti(IV) este apropiat de reversibil, iar pentru Nb(V), de ireversibil.
Eroarea relativă nu depășește 3% în cazul unui conținut al elementelor determinate de 1—4%.

Kurbatov, D. I. și Ilkova, S. B., J. Anal. Him., **27**, nr. 3, mart. 1972, p. 483—486.

ORGANIZARE. ECONOMIE

Schimbarea conjuncturii în domeniul produselor sodice. Pînă de curînd se aprecia că cererea din ce în ce mai mare de clor pe piața mondială va duce neîntrerupt la creșterea excedentului existent de sodă caustică, excedent care s-a produs în perioada 1960—1969 și a atras după sine scăderea prețurilor sodei caustice și, implicit, și a sodei calcinate. Cu începere din anul 1969 s-a semnalat însă o creștere permanentă a cererii de sodă caustică care a dus la creșterea prețurilor acestui produs. Se analizează detaliat, pe baza datelor statistice din ultimii ani, schimbarea intervenită pe piața produselor sodice și se fac o serie de aprecieri privitor la conjunctura viitoare.

Bartolewski, W., Chemik, **25**, nr. 1, an. 1972, p. 8—15.

APE REZIDUALE

Purificarea prin separare de spumă a unor ape reziduale cu substanțe tensioactive. De regulă, apele reziduale cu substanțe tensioactive au o compoziție complexă din care cauză este deseori anevoios să se indice care din substanțe conținute în ape au proprietăți tensioactive. Ca urmare a conținutului de asemenea substanțe, la purificarea apelor se ivesc probleme diferite.
Procedeul de separare de spumă poate fi aplicat avantajos la separarea unor amestecuri care conțin substanțe tensioactive, compuși nevolatili sau greu volatili sau molecule sensibile la temperatură, în diluție mare.
În lucrare se prezintă principiile teoretice ale metodei de separare de spumă, în vederea aplicării ei la purificarea apelor reziduale cu conținut de substanțe tensioactive, precum și rezultatele cercetărilor unor asemenea ape — model — efectuate cu scopul urmăririi influenței unor parametrii importanți, ca: raportul cantitativ aer/apă, concentrația în apă a substanțelor tensioactive, mărimea bulelor etc., asupra desfășurării procesului.
Pe baza rezultatelor obținute exemplul de ape reziduale — model — a fost elaborat un concept pentru purificarea unor ape reziduale industriale cu ajutorul procedeului de separare de spume. Cu instalația semiindustrială a cărei descriere și funcționare se indică — s-a realizat o purificare în proporție de 95% a unor ape industriale cu substanțe tensioactive.

Limmler, W. și Stickel, R., Chem. Ing. Tech. **44**, nr. 5, mart. 1972, p. 341—347.

DIVERSE

Studiul cineticii de compactizare a oxidului de magneziu cu adaos de fluorură de litiu la diferite temperaturi de presare la cald. Printre materialele policristaline care pot fi obținute la un înalt grad de compactizare, prezentînd greutăți specifice apropiate de cele teoretice și fenomenul de izotropie mecanică, se numără și oxidul de magneziu. Oxidul de magneziu policristalin, compactizat prin presare la cald, are numeroase utilizări tehnice, avînd o temperatură de topire ridicată, fiind termostabil și transparent la radiații infraroșii în domeniul vizibil. Studiul cineticii de compactizare a MgO, cu un adaos de 1% LiF, prin presare la temperaturi de 800—1100°C, a arătat că adaosul mărește viteza procesului de compactizare. Au fost stabilite diferite etape ale procesului de compactizare și s-a determinat energia de activare a procesului de recristalizare a MgO (25,7 Cal/mol).

Valineț, F. K., Udalova, L. V., Aranovski, L. I. și Usacev, V. P., Neorgan. Materiali, **8**, nr. 2, febr. 1972, p. 285—289.

Cercetări experimentale cu privire la suporturi de tablete presate direct. La procedeele de tabletare a unor amestecuri de pulberi trebuie să se dea atenție adaosurilor. În lucrare a fost cercetată influența celor mai importanți reprezentanți ai diferitelor grupe de substanțe auxiliare asupra proprietăților de presare și a calității tabletelor rezultate. Astfel, s-a stabilit că circa 5% pulbere de celuloză îmbunătățesc rezistența mecanică și 1% carboximetilamidon, carboximetilceluloză sau un anumit agar-agar influențează favorabil desfacerea tabletelor. Substanțe macromoleculare fibroase îmbunătățesc rezistența la rupere și abraziunea; influența cea mai puternică o au umpluturi uscate prin pulverizare și fin cristaline, ca, de exemplu, lactoza.
De asemenea s-au stabilit dependențe între factorii de gonflare și desfacerea tabletelor. În general, agenții de gonflare, respectiv dezintegratorii de tablete cu efecte favorabile sînt izotropi sau devin izotropi după adiție de apă la temperatura camerii.

Nürnberg, E., Pharm. Ind., **34**, nr. 3, mart. 1972, p. 193—206.

REVISTA DE CHIMIE, organ al institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr, 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon: 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640.301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Idex 4 4304

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE RM. VÎLCEA

Produce:

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%
Sodă calcinată
Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
Silicat de sodiu soluție

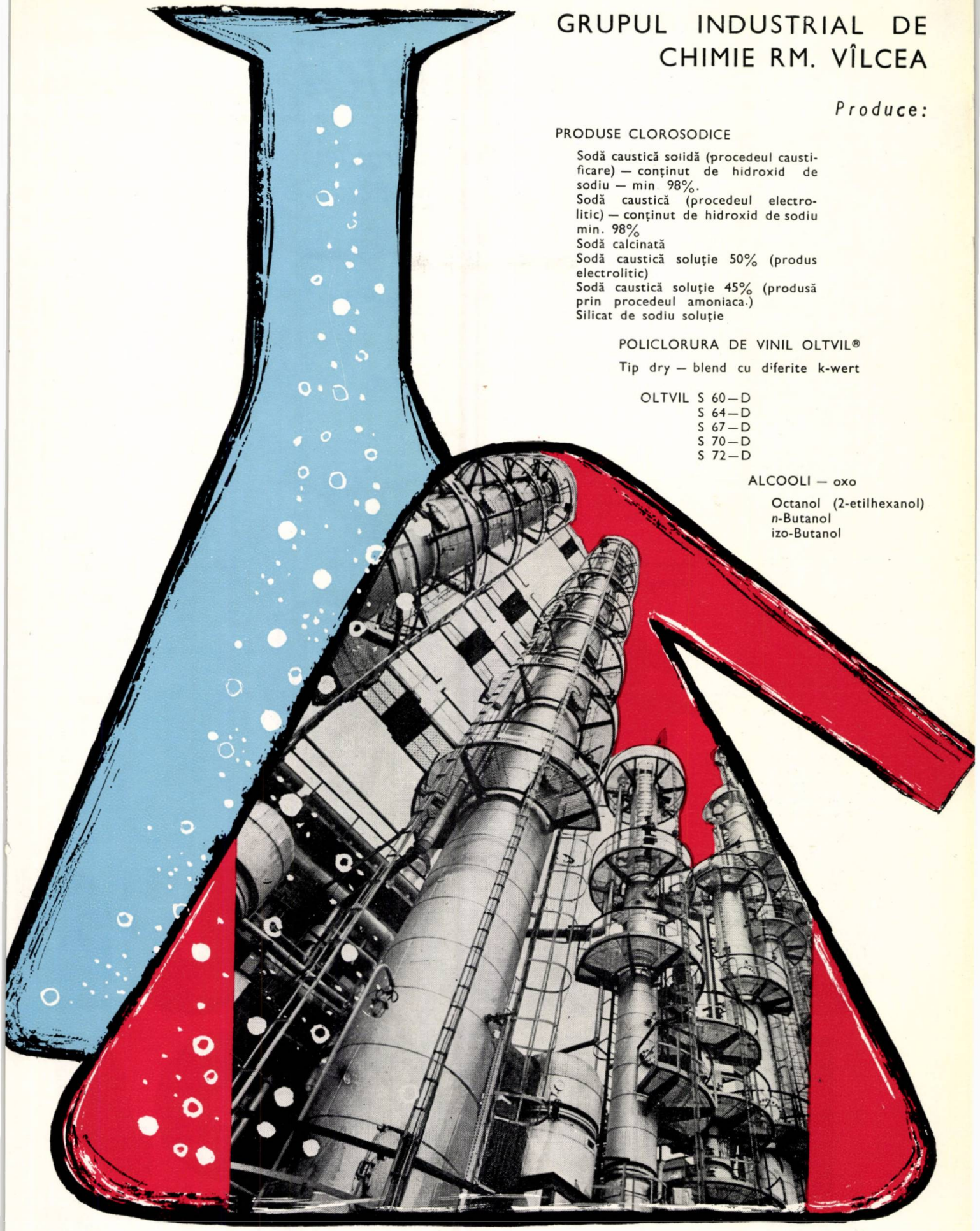
POLICLORURA DE VINIL OLTVIL®

Tip dry — blend cu diferite k-wert

OLTVIL S 60—D
S 64—D
S 67—D
S 70—D
S 72—D

ALCOOLI — oxo

Octanol (2-etilhexanol)
n-Butanol
izo-Butanol



PRODUCĂTOR :

Grupul Industrial de Chimie — Rm. Vîlcea
Rm. Vîlcea — Jud. Vîlcea
Tel.: 16 100 ◇ Telex: 018416

EXPORTATOR :

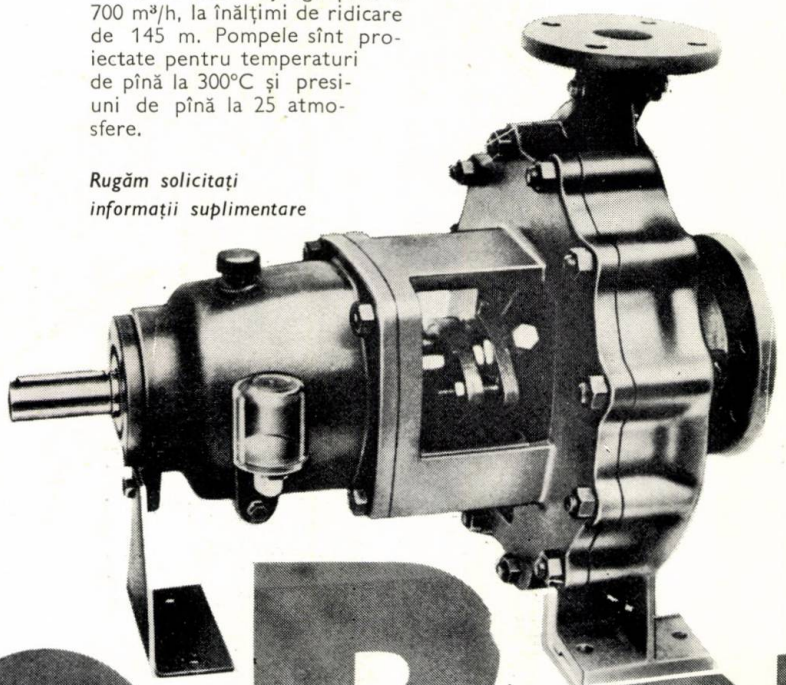
CHIMIMPORT—BUCUREȘTI
Bd. Republicii nr. 10
Telef. 16.06.36 ◇ Telex: 184—185

Destinate piețelor cu
SISTEM METRIC !

Pompe La Bour Eurochem conform DIN 24256

Prin noua serie de pompe Eurochem, British La Bour vine în întîmpinarea cererii din ce în ce mai mari a uzinelor chimice europene.
Pompa Eurochem este o pompă de aspirație cu o singură treaptă, realizată integral în sistem metric, care poate fi livrată atît cu rotor deschis, cît și cu rotor închis. Soluția constructivă, adoptată pentru carcasa spirală, permite înlocuirea tuturor organelor de lucru, fără a deranja legăturile la conducte. Caracteristica primordială a pompelor Eurochem este rezistența lor deosebită la agenții chimici, oferindu-se o gamă extinsă de materiale de construcție. Gama de debite ajunge pînă la 700 m³/h, la înălțimi de ridicare de 145 m. Pompele sînt proiectate pentru temperaturi de pînă la 300°C și presiuni de pînă la 25 atmosfere.

Rugăm solicitați informații suplimentare



La Bour PUMPS

British LaBour Pump Company Limited Denington Estate, Wellingborough, Northants, NN8 2QL England.
Tel: Wellingborough 5080 Telex: 31428 Cables: LaBOUPUMP WBORO

P4240

PUBLICOM

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI
COMBINATUL CHIMIC VICTORIA
COMBINATUL CHIMIC VICTORIA
ORAȘUL VICTORIA — JUD. BRAȘOV
Str. Aleea Uzinei nr. 8 tel. interurban 3
Livrează:
— Amoniac
— Acid azotic 98% și 53%
— Sulfat și hidrat de hidrazină
— Bicarbonat de amoniu tehnic
— Bicarbonat de amoniu alimentar
— Acid sulfuric tehnic
— Acid sulfuric fumans (oleum)
— Acid sulfuric pentru acumulatori
— Sulfit de sodiu tehnic anhidru și cristalizat
— Sulfit de sodiu cristalizat pentru uz fotografic
— Metanol de sinteză
— Formaldehidă tehnică
— Paraformaldehidă
— Hexametilentetramină tehnică
— Hexametilentetramină farmaceutică
— Adezivi ureoformaldehidici pentru industria lemnului (Urelit P, C, R)
— Rășini ureoformaldehidice pentru împîslituri de sticlă (Urelit I.S.)
— Rășini ureoformaldehidice pentru apreturi textile (Viopret T.R.)
— Rășini furanice pentru miezuri de turnare
— Schimbători de ioni:
— Vionit CS-3 — cationit puternic acid
— Vionit CC-1 — cationit slab acid.
— Vionit AT-1 — anionit puternic bazic
— Vionit AS-1 — anionit mediu bazic
— Nitroceluloze:
— N.C. umectată cu etanol (E. 510, E. 620, E. 730, E. 950, E. 1140)
— N.C. plastifiată pentru lacuri
— N.C. pigmentată: albă, galbenă, albastră, verde, roșie și neagră
— N.C. pentru celuloid
— N.C. pentru explozivi minieri

EXPORTĂM:

Produsele chimice din Bulgaria — rezultatul unei industrii chimice în plină dezvoltare sînt cerute pe toate continentele.

Pentru informații detaliate și stabilirea termenelor de livrare rugăm să vă adresați:

CHIMIMPORT

BULGARIA

Sofia, str. Ștefan Caradji 2
Telefon: 88.38.11/15
Telegrame — Chimimport Sofia
Telex — 22521, 22522

PUBLICOM

OSZTÁGOS MÚSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Introducere într-o serie multilaterală de aliaje de nichel

Aliajele de nichel WIGGIN, elaborate de uzinele HENRY WIGGIN din Hereford, Anglia, își găsesc numeroase aplicații în multiple domenii, în care se pun unele dintre cele mai dificile probleme de inginerie. Societatea produce peste 60 tipuri de aliaje, majoritatea ca aliaje maleabile și, în parte, ca aliaje de turnătorie. Aceste aliaje se încadrează în trei grupe principale:

Aliaje refractare:

Aliaje NIMONIC

Seriile de aliaje NIMONIC, de nichel-crom, nichel-crom-cobalt și nichel-crom-fier, au fost elaborate pentru domeniile de temperaturi înalte, acolo unde se impun limite stricte pentru viteza de fluaj. Aceste aliaje se folosesc pe scară largă în industria aparatelor de zbor și a motoarelor cu turbină de gaz, iar aliajele NIMONIC ALLOY 75, NIMONIC ALLOY 80 A și NIMONIC ALLOY 90 sînt importante pentru alte domenii industriale, cum sînt, de exemplu, fabricarea supapelor de evacuare și a camerelor de precombustie ale motoarelor cu ardere internă și în tehnica nucleară. O serie comparabilă de aliaje refractare de turnătorie se oferă sub denumirea comercială NIMOCAST

Aliaje rezistente la coroziune:

NICKEL 200

Acesta este un nichel de puritate comercială, destinat instalațiilor chimice și utilajelor tehnologice, cărora li se cere o bună rezistență la săruri alcaline și numeroși acizi organici. Aliajul, cu un conținut maxim de 0,02% carbon, denumit NICKEL 201, se folosește pretutindeni unde se cere o bună rezistență la hidroxizii alcalini la temperaturi de peste 300°C.

MONEL ALLOY 400

Acest aliaj de cupru-nichel, cu un conținut de circa 65% nichel, își păstrează bunele proprietăți mecanice pînă la 500°C. El rezistă la atacul multor compuși organici și anorganici — acizi, baze și săruri — și, ca atare, se folosește pe scară largă în construcția de utilaj chimic, petrochimic și petrolier.

Aliajul MONEL ALLOY K-500, cu un mic conținut de aluminiu și apt de călire termică prin precipitare, îmbină excelentele proprietăți anticorosive ale aliajului MONEL ALLOY 400 cu proprietățile mecanice ale unora din oțelurile aliate tratate termic. Acest aliaj este paramagnetic la temperatură normală.

INCONEL ALLOY 600

Acest aliaj de nichel, conține 16% crom și 7% fier și rezistă la oxidare și coroziune față de mulți reactivi chimici, în mod special, la temperaturi ridicate.

INCOLOY ALLOY 800

Aliajul conține 32% nichel și 20% crom și prezintă o structură austenitică stabilă, bune proprietăți mecanice la temperaturi înalte și o bună rezistență la oxidare, carburare și sulfurare. Rezistența lui la coroziune, în general, ca și la fisurarea prin coroziune în stare tensionată, îmbinată cu o bună ductilitate și rezistență mecanică, face din el un material valoros pentru industria chimică și cea petrochimică. O variantă a acestui aliaj INCOLOY ALLOY 807, prezintă o rezistență crescută la rupere prin fluaj.

INCOLOY ALLOY 825

Acest aliaj conține 40% nichel, 21% crom, 3% molibden, 2% cupru și 1% titan. Caracteristicile sale sînt asemănătoare cu cele ale oțelurilor austenitice antiacide, aliate cu crom și nichel, dar spre deosebire de acestea el prezintă o rezistență mai mare la coroziune în general, la fisurarea prin coroziune în stare tensionată, ca și la coroziunea în puncte în prezența clorurilor acide.

ALIAJE PENTRU REZISTENȚE ELECTRICE:

Aliajele de nichel-crom și nichel-crom-fier din seriile BRIGHTRAY sînt destinate fabricării elementelor de încălzire cu temperaturi de regim de pînă la 1 150°C, pentru aparatajul industrial sau casnic. Aliajele de cupru-nichel din seria FERRY asigură o bună rezistență electrică la temperaturi scăzute, pe lîngă avantajul unui cœficient scăzut de variație a rezistenței cu temperatura.

În afară de cele menționate, firma VIGGIN, mai produce aliaje cu coeficient de dilatație controlat, și anume, aliaje de nichel pentru aplicații în electronică și aliaje de nichel și cupro-nichel pentru monede. Societatea va fi încîntată să vă ofere informații cuprinzătoare asupra aliajelor de nichel WIGGIN, în limbile engleză, germană, sau franceză. Vă rugăm să ne expediați poștal cuponul anexat sau, dacă preferați, să ne scrieți pe adresa indicată mai jos.

Rog să ne trimiteți informații suplimentare asupra aliajelor fabricate de Dvs.
(Vă rugăm să completați cu majuscule)

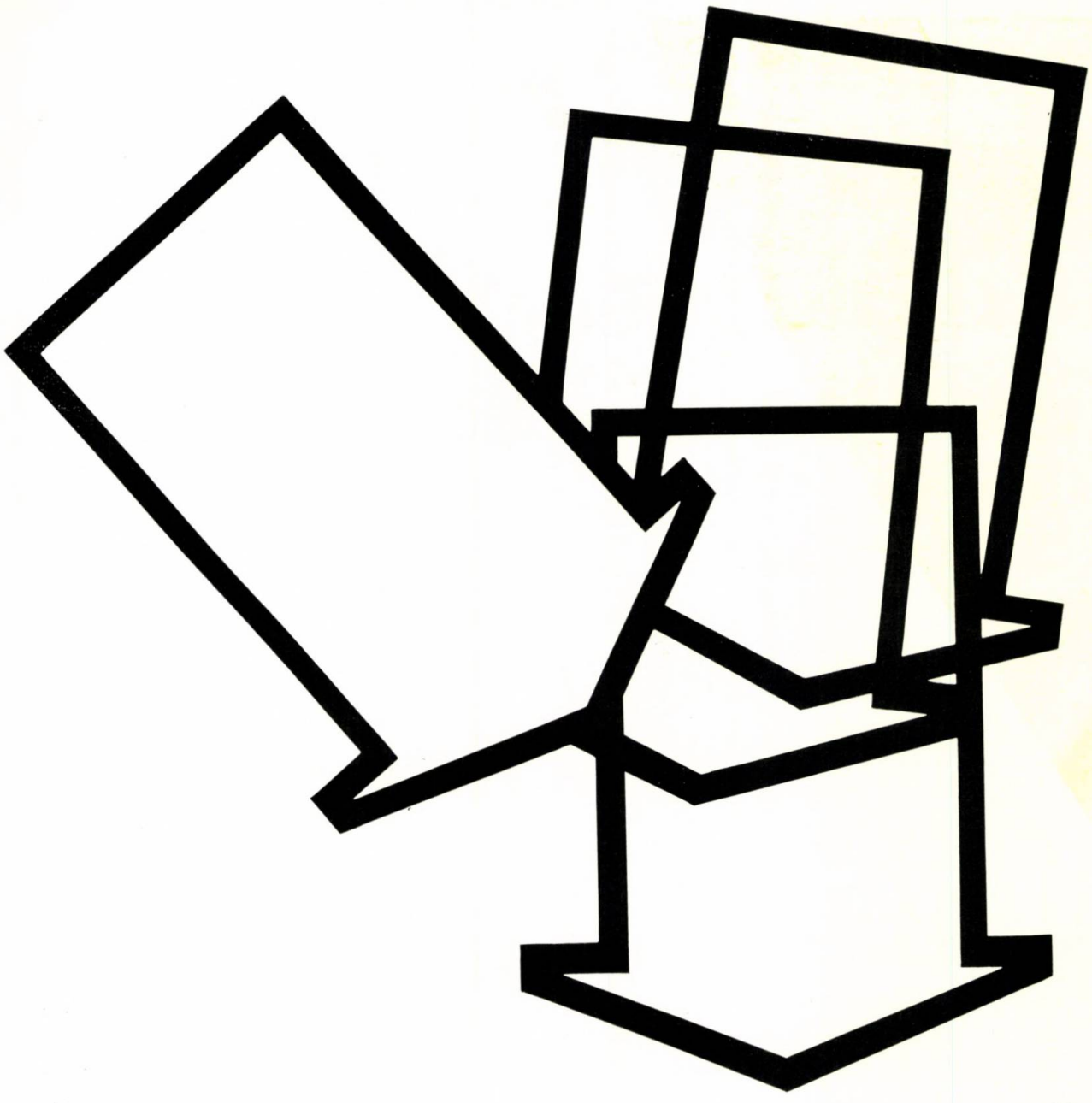
Numele: .....
Profesia: .....
Numele întreprinderii: .....
.....
Adresa întreprinderii: .....
.....
Ne interesează: .....

Aliajele rezistente la coroziune
Aliajele refractare
Aliajele pentru rezistențe electrice
Aliaje de nichel pentru alte scopuri
(rugăm a indica scopul)

WIGGIN, NIMONIC, NIMOCAST, MONEL, INCONEL, INCOLOY, BRIGHTRAY și FERRY sînt denumirile mărcilor comerciale

HENRY WIGGIN & COMPANY LIMITED
Holmer Road, Hereford, United Kingdom
WIGGIN NICKEL ALLOYS

PUBLICOM



Polyole

KOMBINAT
VEB CHEMISCHE WERKE BUNA
DDR · 4212 SCHKOPAU

Vă invităm să ne vizitați standurile la Tîrgul de la Leipzig

Informații suplimentare se pot obține prin :

ISCE CHIMIMPORT
București — România
Bd. Republicii nr. 10

PUBLICOM

POLIOLI DIN SCHKOPAU

1,3 butilen-glicoli, hexantiol tehnic

Componente eficace de esterificare pentru prepararea de rășini alchidice, rășini poliesterice nesaturate, poliuretani.

Netransformați chimic, acești polioli servesc ca suport de substanțe active și regulatori ai viscozității pentru insecticide și produse chimico-tehnice.

Poliolii pot fi folosiți și ca substanță cu acțiune higroscopică și solvenți intermediari.

WOFATIT schimbători de ioni din rășini sintetice

Wofatite
pentru procedeul pat stratificat

Wofatit KPS — DS
cationit puternic acid

Wofatit CA 20 DS
cationit slab acid

Wofatit SBK — DS
anionit puternic alcalin, tip II

Wofatit AD 41 DS
anionit slab alcalin

Prin aplicarea tehnologiei patului stratificat, crește randamentul și disponibilitatea, scade costul instalațiilor și al substanțelor chimice de regenerare, se reduce necesarul de spațiu și se micșorează volumul de apă reziduală în instalația de preparare a apei.

La cerere trimitem material informativ

Informații privind exportul:

CHEMIE — EXPORT — IMPORT

R.D.G. — 1055 Berlin, Storkower Str. 133

Telex: 011 2171

Republica Democrată Germană

BITTERFELD

VEB Chemiekombinat bitterfeld

Republica Democrată Germană

PUBLICOM

UGILOR

O marcă cu renume mondial

Pentru a primi gratuit o documentaţie, bifaţi produsul sau produsele din gama care vă interesează:

- ACRILONITRIL
- ACID CIANHIDRIC
- ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- METACRILAT DE METIL
- METACRILAT DE ETIL
- METACRILAT DE BUTIL
- METACRILAT DE IZOBUTIL
- METACRILAT DE HEXIL
- METACRILAT DE HEPTIL
- METACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- METACRILAT DE LAURIL
- METACRILAT DE STEARIL
- METACRILAT DE DIMETIL-AMINOETIL
- MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ACID METACRILIC
- ACRILAT DE METIL
- ACRILAT DE ETIL
- ACRILAT DE BUTIL
- ACRILAT DE IZOBUTIL
- ACRILAT DE HEXIL
- ACRILAT DE HEPTIL
- ACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ACRILAT DE DIIZOOCTIL
- ACID ACRILIC
- ACRILAMIDĂ
- ACETONITRIL

BON DE DECUPAT

Nume..... Instituţie.....

Adresă .....

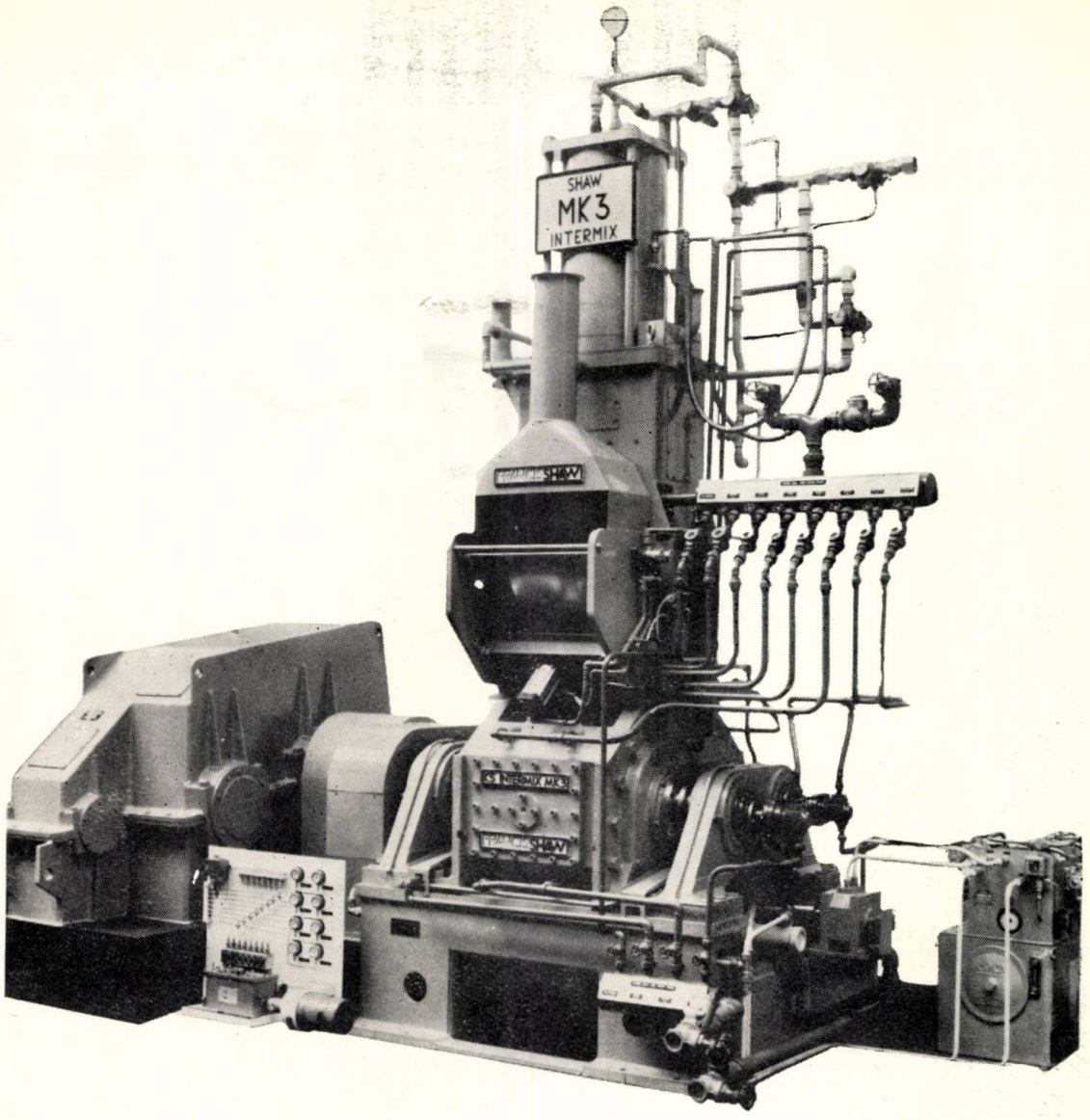
Trimiteţi acest bon completat la Direction Commerciale UGILOR, 5, rue du Général Foy, Paris 8, — FRANCE — tel. 292.31.00

PUBLICOM

Bazîndu-se pe calitate, varietate mare a produselor,
UGILOR exportă cu regularitate în peste 30 de ţări
UGILOR este prezent în cinci continente
UGILOR produce în prezent 200 000 t/an monomeri acrilici
UGILOR, o societate franceză care trece frontierele

LISTA REPREZENTANŢELOR ÎN STRĂINĂTATE 1972

CARST & WALKER PTY LTD. — Africa de Sud — 37 Von Brandis Street Johannesburg
BRENNTAG GmbH — Republica Federală a Germaniei — Reichspräsidentenstrasse 21/25 433 Mulheim/Ruhr
FRANCOLOR — Argentina — Libertad 1325 BUENOS AIRES
BROWN & DUREAU Ltd. — Australia — Kavanagh & Ireland Streets SOUTH MELBOURNE, 3205 Vic. 38—44 Mountain Street SYDNEY, 2000 N.S.W.
DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT — Austria — Am Neumarkt 10 — Postfach 30. 1037 WIEN
ETS V. MARCOUX — Belgia — 4/10, rue du Dobbelenberg 1130 BRUXELLES
SCANBRAS INDUSTRIAL e COMERCIAL S.A. — Brazilia — Rue Marquês de Itú, 70—10 Sao—Paulo
KEMITURA A/S — Danemarca — Römersgade 3 COPENHAGUE K
UGIMICA S.A. — Spania — Torre de Madrid Princesa, 1 — Planta 10 nr. 11 MADRID 8
KINGSLEY & KEITH (CHEMICALS) Ltd. — Anglia — Suffolk House George Street CROYDON, CR 9 3 QL
MANFRED GOTTESMANN — Israel — 22, Lilienblum Street TEL — AVIV
UGINE KUHLMANN CHIMICA/CAFFARO — ITALIA — Via Privata Vasto nr 1 — MILAN 20 121
CIA. FRANCOLOR MEXICANA — MEXIC — Calle San Andres Atoto 100 — Naucalpan de Juarez — Edo de Mexico — MEXICO
BROWN & DUREAU Ltd. — Noua Zeelandă — 14 Heather Street Parnell AUCKLAND 1
NEFRAN-CHEMIE N.V. — Olanda — NIJENBURG 75 Buitenveldert AMSTERDAM
A.F. GOUVELA Lda — Portugalia — Avenida Infante Santo 52—10 LISBONNE
AKTIEBOLAGET TREBEC — Suedia — Floragatan 2 S 102 45 STOCKHOLM 5
SUGRO S.A. — Elveţia — Sevogelstrasse 21 BALE
PABALK TICARET LIMITED SIRKETI — Turcia — Meşrutiyet Caddesi No. 99/1 Tarhan Han ISTANBUL
UGINE KUHLMANN OF AMERICA INC. — SUA — 745 Fifth Avenue NEW YORK, N.Y. 10 022
MARCEL LEVECQ — Iugoslavia — 18, rue Volney — Paris 2e FRANCE
E.G. RIGASEPE — GRECE — 32 Marni Street — ATHENES 102
OY SOKEMIA AB — FINLANDE — Mannerheimintie 9A HELSINKI 10



Cel mai nou în seria de malaxoare capsulate de renume mondial INTERMIX MARK 3

Extinsele și modernele laboratoare ale firmei Francis Shaw oferă un nou și perfecționat malaxor capsulat Intermix-Mark 3. Apreciată în toată lumea, moderna concepție de rotor cu contracuplare, conferă utilajului remarcabilul său efect de malaxare. Una din caracteristicile cele mai importante rezidă în eficientul sistem de control al temperaturii, care permite funcționarea la viteze mari, presiuni mari și productivități mari. Suprafețele de lucru, în contact cu masa, sînt cu mult mai mari decît la alte mașini cu aceiași capacitate în șarjă. Toate suprafețele de lucru, ca și pereții laterali, sînt prevăzute cu răcire. Capacitatea utilajului poate varia între 3,0 și 550 l în funcție de mașină.

Gurile de alimentare și de descărcare sînt mai mari decît cele uzuale la mașinile de capacitate similară. Clapeta de evacuare este prevăzută cu o articulație flexibilă, pentru care a fost elaborat un sistem de autocentrare, care asigură o etanșare perfectă. Întreținerea malaxorului Intermix-Mark 3 este mai simplă decît la tipurile furnizate pînă acum. Elementele constructive pot fi demontate și înlocuite cu ușurință, iar piesele de schimb, plăcile de uzură și paletele, placate cu aliaj dur sînt standardizate. Sînt prevăzute dispozitive de siguranță, care îndeplinesc cerințele de bază ale tehnicii securității.

La cerere, firma oferă documentație completă.

Specialiști în tehnologie de prelucrare a cauciucului și a materialelor plastice

UTILAJE INDIVIDUALE, INSTALAȚII COMPLETE ȘI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA CAUCIUCULUI ȘI A MATERIALELOR PLASTICE

Îndelungata experiență în proiectarea și fabricarea instalațiilor pentru industria cauciucului și a materialelor plastice ne permite să asigurăm proiectarea și execuția unor instalații complete, inclusiv montajul și punerea lor în funcțiune.
Serviciile firmei Francis Shaw vă stau la dispoziție în orice punct al globului.

FRANCIS SHAW

Oficiul de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester; Tel. 061—2231313 (15 linii)
Telex 667057
Birouri în Londra, Birmingham, Canada
Agenții și reprezentanțe în toate țările lumii

PUBLICOM

Succes asigurat,
dinamicitate,
cu o structură de mărfuri orientată spre viitor

TÎRGUL INTERNATIONAL DE LA LEIPZIG

Republica Democrată Germană

3—10 septembrie 1972

Ofertă internațională — în cadrul tîrgului în domeniile: chimie, instalații pentru industria chimică, mașini pentru industria materialelor plastice, mașini poligrafice, mașini pentru industria textilă și de încălțăminte, mașini și unelte pentru prelucrarea lemnului, mijloace de transport rutier, mașini pentru stingerea incendiilor, tehnică medicală și tehnică medicală de laborator, materiale didactice și mobilier școlar, articole pentru sport, mobilă. Pe teritoriul tîrgului este organizată și o expoziție colectivă a U.R.S.S. De asemenea, sînt amenajate birouri pentru discuții de afaceri.

Ofertă internațională din 22 de ramuri ale industriei de bunuri de larg consum în pavilioanele tîrgului din centrul orașului.

INFORMAȚII PRIVIND DEPLASĂRILE LA LEIPZIG CÎT ȘI LEGITIMAȚII PENTRU VIZITAREA TÎRGULUI PUTEȚI OBȚINE DE LA AGENȚIILE MUNICIPALE ȘI JUDEȚENE DE TURISM

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

✧ *Moderne*

✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pleine évolution

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE

«BORZEȘTI»

ROMÂNIA

INDUSTRIEGRUPPE FÜR PETROCHEMIE — BORZEȘTI

Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej — jud. Bacău — România
Telex: 021518; Ruf: 1400, 1401

liefert an interessierte Firmen

ALKYLAMINE

in folgenden Sortimenten:

- MONOMETHYLAMIN • DIÄTHYLAMIN • TRIÄTHYLAMIN • ISOPROPYLAMIN • MONOMETHYLAMIN • DIMETHYLAMIN • TRIMETHYLAMIN

mit verschiedensten Einsatzbereichen

- Herstellung von Insektiziden und Insektifungiziden (Sevin, Vapam, Macarbam, Ziram, Tiram, Monouram, Schradon, Dimefox, Simazin usw.);
- Herstellung von Lösungsmitteln (N-Methyl-2-Pirolydon, Mono-und Dimethylformamid, Dimethylazetylamid usw.);
- Hilfstoffe für die Arzneimittelherstellung (Meperidon, Analgetika, Herstellung des Koffeins, Cholinchlorid usw.);
- Herstellung anionischer Waschmittel und Ionenaustauscher
- Emulsionsmittel;
- Herstellung von Farbstoffen (Hilfstoffe für Alizarin, „METIL-G"— Säure);
- Polymere und Polymerisationskatalysatoren, Chemiefasern usw.;
- Photographische Substanzen;
- Vulkanisierbeschleuniger aus der Diokarbamat-Reihe;
- Herstellung quaternärer Ammoniumsalze;
- Korrosionshemmende Mittel usw.

DER TRANSPORT ERFOLGT SOWOHL IN KESSELWAGEN DES VERKÄUFERS ALS AUCH MIT DEN, VOM VERKÄUFER ZU VERFÜGUNG GESTELLTEN MITTELN.

Weitere Einzelheiten über Angebot und andere Informationen erhalten Sie von Auslandsvertretern in:

RUMÄNIEN: „CHIMIMPORT" — Staatsunternehmen für Aussenhandel — Bukarest — 10, Bd. Republicii — Ruf: 16.45.80; Telex: 184 — 185

ENGLAND: ARCODE Ltd. — London E.c. 3 Plantation House — Mincing Lane Ruf: 01 — 6237074 Drahtanschrift: — Tenchim London E.c. 3 Telex: 883476

FRANKREICH: DECOFRA — 22 Rue d'Agnesseau, Paris 8e Telex: 28598 Decochim Ruf: 2652627 — 2652720

ITALIEN: ROMITAL S.r. 1. — 20032 CORMANO — MILANO Via De Giovi 6 Telex: 31451 Ruf: 9295221 — 9295331

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND: CONTI-CHEMIE — G.m.b.H. Zürich-Haus am Opernplatz Frankfurt/Main Telex: 414846 Ruf: 723454

sowie bei allen Wirtschaftsabteilungen der Botschaft RUMÄNIENS in Ihrem Land oder direkt bei G.I.P. BORZEȘTI — DIRECȚIA COMERCIALĂ

UZINA DE SUPERFOSFAŢI ŞI ACID SULFURIC

USAS NAVODARI

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
Acid sulfuric reactiv
Nămol selenios
Cenuşi de pirită cu 52% Fe
Acid fosforic
Acid fluosilicic
Criolit
Fluorură de sodiu
Fluorură de aluminiu tehnică
Fluorotitanat de potasiu
Bioxid de siliciu coloidal
Bioxid de zirconiu
Utilaj chimic

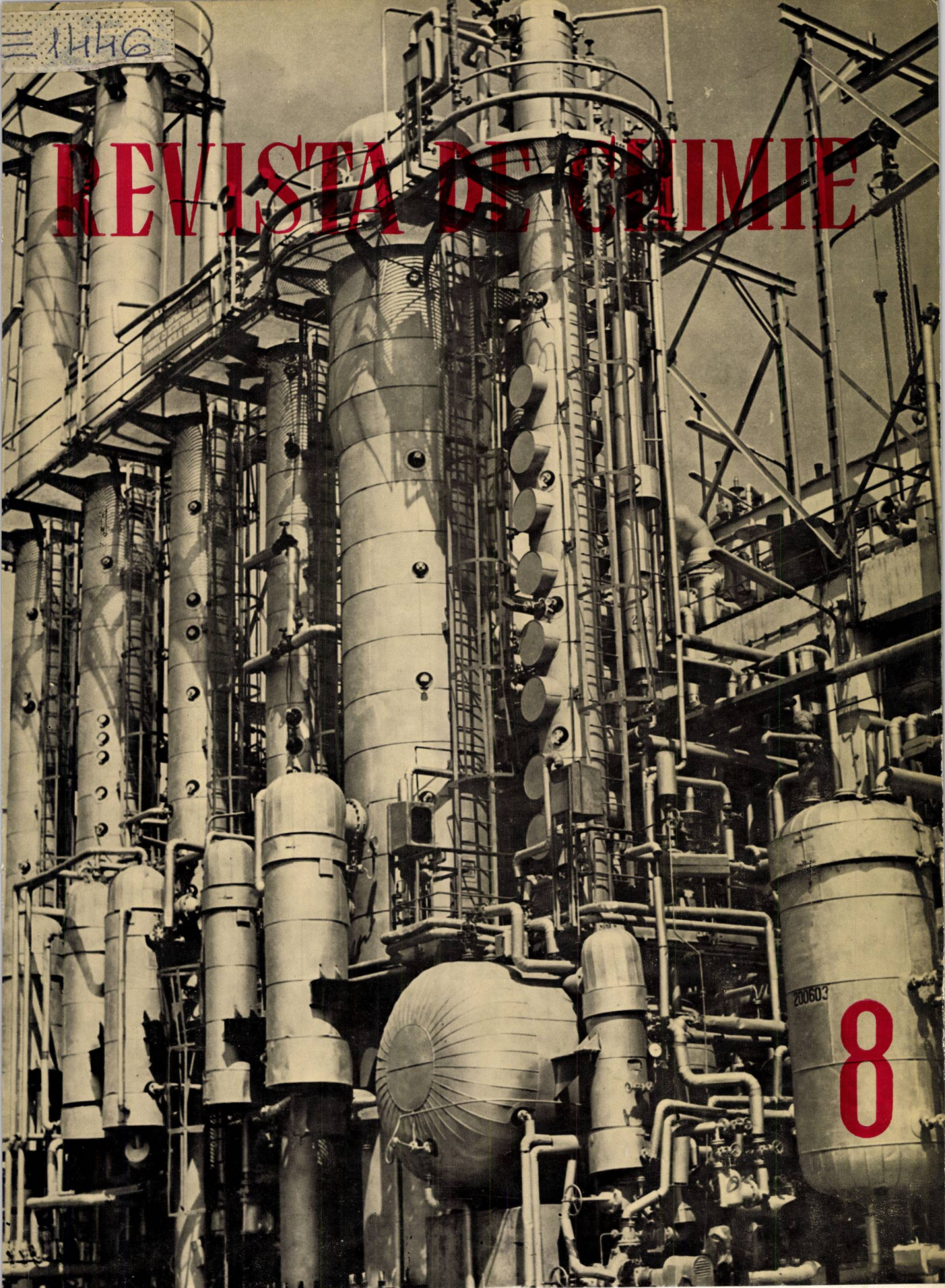
PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat
42—47% P_2O_5
Superfosfat simplu pulbere
18—20% P_2O_5
Superfosfat simplu granulat
18—20% P_2O_5
Superkalin
Fosfokalin
Fluosil
Fosfat furajer

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

1446

REVISTA DE CHIMIE



200603

8

RCBUAU 23(8)453—516(1972)

VOL. 23 p. 453 — 516 • AUGUST 1972
BUCUREŞTI ★ ROMÂNIA

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min. 99 % vol. oxigen
tip 98 min. 98 % vol. oxigen
tip 97 min. 97 % vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I — min. 99,8 % vol. azot
calitatea II — min. 97,5 % vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrăşământ agricol granulat, conţinut
în azot: min. 34,5 %
umiditate max. 1 %

AMONIAC TEHNIC:

calitatea I — min. 99,8 % amoniac
calitatea II — min. 99,6 % amoniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂŞĂMÂNT:

tip I — min. 46,2% azot

UREE FURAJERĂ:

tip II — min. 46 % azot

UREE TEHNICĂ:

tip III — min. 46 2 % azot

NITROCALCAR 28 % azot

CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO şi SiO_2

CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min 95 %
ACID ACETIC 98,5 %
POLIACETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ŞI FARMACEUTIC

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Nr. 8
AUGUST
VOL. 23
1 9 7 2

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

* * *	453—456	Conferința națională a partidului—importanța hotărîrilor ei pentru dezvoltarea industriei chimice
N. BĂRBULESCU și M. MORARU	457—459	Biciclo [3,2,1] octani. I. Reacția aldehidei cinamice cu 1-morfolino-ciclopentenă
I. SIMITI, E. CHINDRIȘ și I. SCHWARTZ	460—461	Contribuții la studiul unor heterocicli. XXV. Studiul vitezei de bromurare a 2-aril-4-R-oxazoli
A. NICOLESCU, M. GRUIA, M. IONESCU și I. MELICHIAN	462—466	Influența factorilor care determină variația rezistenței mecanice a suportului alumină de temperatură înaltă
FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT și V. ALEXANDRESCU	467—472	Comportarea principalilor componenți ai sinterului nefelinic la leșiere
I. A. ATANASIU și M. BĂLESCU-NEAȚĂ	473—476	Comportarea electrozilor de grafit în reacțiile de oxidoreducere. I. Oxidarea ionului arsenit
I. GALASIU	477—483	Randamentul de curent la electroliza sărurilor topite
GH. SBURLEA	484—490	Metodă pentru calculul vaporizării în echilibru a amestecurilor multicomponente în condiții adiabate și neadiabate
D. V. ILIESCU și V. GH. VODĂ	491—494	Interpretarea statistico-matematică a rezultatelor unor măsurători în analizele chimice
C. CONSTANTINESCU	495—497	Studiul spectrofotometric al reacției ionului Tl (III) cu astrazonblau 5 GL
N. BLAKEBROUGH	498—501	Efectele agitării în sistemele biologice

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI
476

PROGRESE ÎN CHIMIE
503

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
507

DOCUMENTARE
513

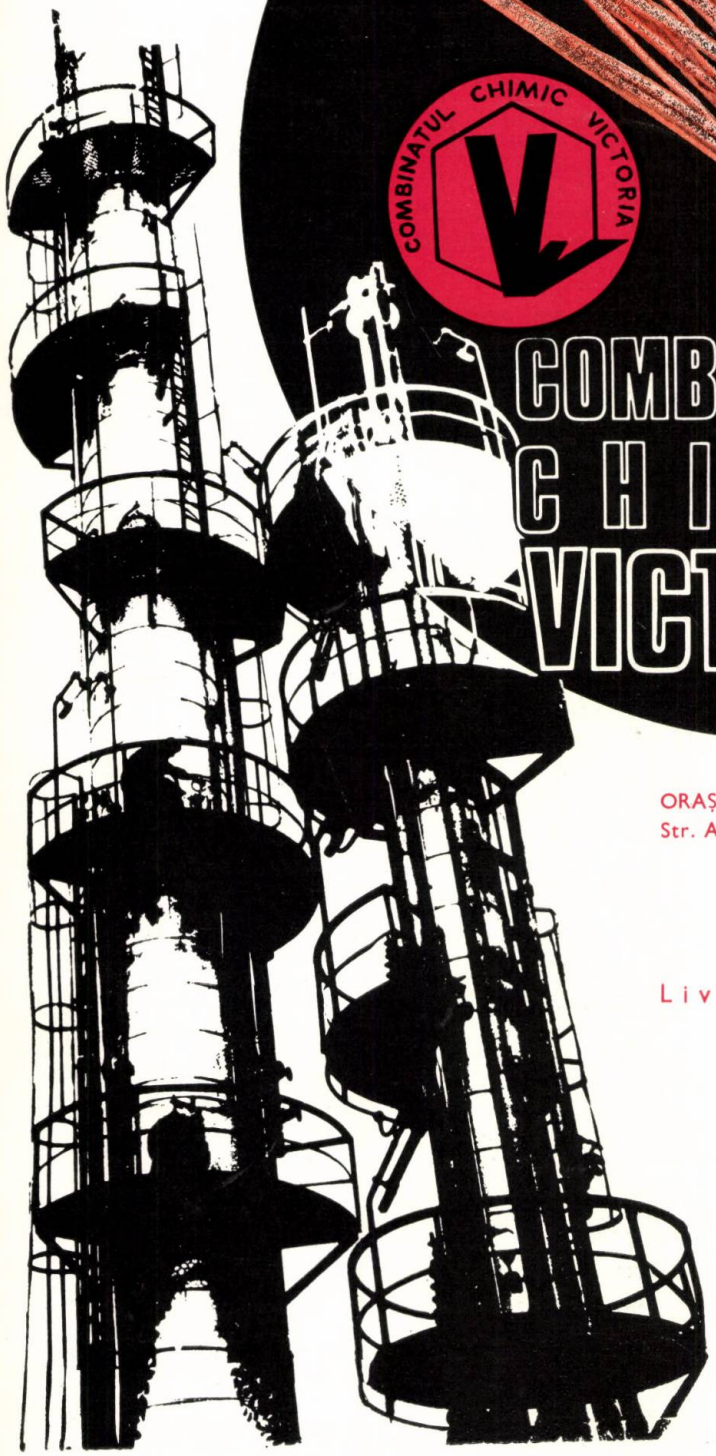
RECENZII
461

COMITETUL DE REDACȚIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. A. Constantinescu, dr. ing. F. Cuiban, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, dr. ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P. Olteanu, ing. B. Roșca, prof. dr. docent ing. G. C. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI



COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

ORAȘUL VICTORIA — JUD. BRAȘOV
Str. Aleea Uzinei nr. 8 tel. interurban 3

Livrează:

- Amoniac
- Acid azotic 98% și 53%
- Sulfat și hidrat de hidrazină
- Bicarbonat de amoniu tehnic
- Bicarbonat de amoniu alimentar
- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (oleum)
- Acid sulfuric pentru acumulatori
- Sulfit de sodiu tehnic anhidru și cristalizat
- Sulfit de sodiu cristalizat pentru uz fotografic
- Metanol de sinteză
- Formaldehidă tehnică
- Paraformaldehidă
- Hexametilentetramină tehnică
- Hexametilentetramină farmaceutică
- Adezivi ureoformaldehidici pentru industria lemnului (Urelit P, C, R)
- Rășini ureoformaldehidice pentru împîsliturl de sticlă (Urelit I.S.)
- Rășini ureoformaldehidice pentru apreturi textile (Viopret T.R.)
- Rășini furanice pentru miezuri de turnare
- Schimbători de ioni:
- Vionit CS-3 — cationit puternic acid
- Vionit CC-1 — cationit slab acid.
- Vionit AT-1 — anionit puternic bazic
- Vionit AS-1 — anionit mediu bazic
- Nitroceluloze:
  - N.C. umectată cu etanol (E. 510, E. 620, E. 730, E. 950, E. 1140)
  - N.C. plastifiată pentru lacuri
  - N.C. pigmentată: albă, galbenă, albastră, verde, roșie și neagră
  - N.C. pentru celuloid
  - N.C. pentru explozivi minieri

CONTENTS

* * *

The National Conference of the Party The Importance of its Decitions for the Developmeat of the Chemical Industry 453

N. BĂRBULESCU, M. MORARU

Bicyclo (3,2,1) Octanes. The Reaction of the Cinnamaldehyde with 1-Morpholino-Cyclopentene 457

I. SIMITI, E. CHINDRIȘ, I. SCHWARTZ

Contribution to the Study of Some Heterocycles. XXV. A Study on the Bromination Speed of 2-Aryl 4-R-Oxazols 460

A. NICOLESCU, M. GRUIA, M. IONESCU, I. MELICHIAN

The Influence of the Factors Determining the Mechanical Resistance Variation of the High-Temperature Alumina Support 462

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT, V. ALEXANDRESCU

The Behaviour of the Main Components of the Nephelinic Sinter to Lyeing 467

I. ATANASIU, M. BĂLESCU-NEAȚĂ

The Behavior of Graphite Electrodes in Oxidation-Reduction Reactions I. Oxidation of Arsenite Ion 473

I. GALASIU

The Current Yield in the Electrolysis of Melted Salts 477

GH. SBURLEA

A Method of Calculating the Equilibrium Vaporization of Multicomponent Mixtures in Adiabatic and Non-Adiabatic Conditions 484

D. V. ILIESCU, V. GH. VODĂ

The Statistical-Mathematical Interpretation of the Results of Some Measurements in the Chemical Analyses 491

C. CONSTANTINESCU

A Spectrophotometric Study of the Reaction of Tl(III) Ion with Astrazonblau 5 GL 495

N. BLAKEBROUGH

The Effects of Stirring in Biological Systems 498

N. Bărbulescu, M. Moraru: **Bicyclo[3,2,1] octanes. The reaction of the cinnamaldehyde with 1-morpholino-cyclopentene**

One establishes by physical and chemical methods the stereochemistry of the isomeric 2-morpholino-4-phenyl-bicyclo [3, 2, 1] octan-8-ones obtained in the reaction of cinnamaldehyde with 1-morpholino-cyclohexene.

In the paper some other bicyclooctane-derivatives with a potential physiologic activity are described.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8 p. 457

D.C. 547.867.4

A. Nicolescu, M. Gruia, M. Ionescu, I. Melichian: **The influence of the factors determining the mechanical resistance variation of the high-temperature alumina support.**

One presents an analysis of the physico-chemical factors wich are determining the mechanical resistance of the porous catalysts.

A method has been worked out for the "pasting" of the high-temperature alumina particles (900—1100°C) with a finely dispersed low temperature alumina (240°C) partially gelified.

The obtained products can be easily extruded or ball-like fashioned with a high mechanical resistance.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 462

D.C. 66.097.3

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait, V. Alexandrescu: **The Behaviour of the Main Components of the Nephelinic Sinter to Lyeing**

The behaviour in the lyeing process of the main components of the sinter obtained on processing the nepheline charge is analysed and the factors that substantially influence the passage yield of alumina into solutions are pointed out. At the same time, by studying the complex system $Al_2O_3 - Na_2O - CaO - SiO_2 - H_2O$ it was possible to establish the composition fields in which the formation possibilities of the permutite-type compounds are minimum, thus creating the prerequisites for achieving high alumina-extraction yields.

Some reference is also made to the dissolving and interaction conditions of aluminium and sodium hydrosilicates in alkaline and aluminate solutions, as well as to the phase transformation mechanism and the kinetics of hydrometallurgical processes.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 467

D.C. 669.713

I. Atanasiu, M. Bălescu-Neaţă: **The Behaviour of Graphite Electrodes in Oxidation-Reduction Reactions Oxidation of Arsenite Ion.**

The paper presents some studies carried out on graphite anode within the electrochemical oxidation process of the ion AsO_3^{3-} to AsO_4^{3-} in acid medium (H_2SO_4 1 M) and slightly alkaline (KOH 0,1 M) medium, at different arsenite concentrations. (0,01 M—1,5 M)

The process has been studied both quantitatively (current yields as a function of the current anodic density) and qualitatively by tracing the polarization curves, in potentiometric regime with step-variation of the potential.

The experimental results show that the oxidation process of AsO_3^{-} to AsO_4^{3-} on graphite takes place before the release of oxigen and is accompanied by a charge transfer polarization and by diffusion polarization.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 473

D.C. 541.138

Gh. Sburlea: **A Method of Calculating the Equilibrium Vaporization of Multicomponent Mixtures in Adiabatic and Non-Adiabatic Conditions**

On the basis of equilibrium relations and material and thermal balance equations two functions of two variables have been deduced which are easily solved by graphical way, thus allowing to solve the equilibrium vaporization in adiabatic conditions, the multicomponent hydrocarbon mixtures.

The functions deduced can also be applied to other cases of equilibrium vaporization (or condensation), in adiabatic and non-adiabatic conditions.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 468

D.C. 536.423.16

D. V. Iliescu, V. Gh. Vodă: **The Statistical-Mathematical Interpretation of the Results of Some Measurements in the Chemical Analyses**

The paper presents the way of building the confidence intervals for the average and dispersion of a normal population.

The applications concern the results of the measurements obtained by the determination method of Cu^{++} fixed on the polyamidic cord yarns by the technique of the fluorescence Roentgen analysis.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 491

D.C. 519.2:5 543.06

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Национальная Конференция Партии — Значение е решений для развития химической промышленности 453

Н. БЭРБУЛЕСКУ, М. МОРАРУ

Бицикло [3,2, 1] октаны. Реакция цинамического альдегида с 1-морфолино-циклопентеном 457

И. СИМИТИ, Е. КИНДРИШ, И. ШВАРЦ

К вопросу изучения ряда гетероциклов. XXV. Изучение скорости бромурирования 2-арил 4-R-оксазолов 460

А. НИКОЛЕСКУ, М. ГРУЯ, М. ИОНЕСКУ, И. МЕЛИКИАН

Влияние факторов которые определяют изменение механического сопротивления глиноземной основы высокой температуры 462

ФЛ. ОПРЯ, М. ИЕНЧУ, Н. ПАНАИТ, В. АЛЕКСАНДРЕСКУ

Поведение основных компонентов нефелинового синтера при выщелачивании 467

И. А. АТАНАСИУ, М. БЭЛЧЕСКУ-НЯЦЭ.

Поведение графитных экектродов в кислотно-редукционных реакциях I Окисление арсенитового иона 473

И. ГАЛАСИУ:

Выход тока при электролизе расплавленных солей 477

Г. СБУРЛЯ

Метод по расчету равновесного испарения многокомпонентных смесей в адиабатных и неадиабатных условиях 484

Д. В. ИЛИЕСКУ, В. Г. ВОДЭ

Статистико-математическая интерпретация результатов ряда измерений в химических анализах 491

К. КОНСТАНТИНЕСКУ

Спектрофотометрическое изучение реакции иона Tl (III) астразонблау 5 GL 495

Н. БЛЕКЕБРУХ

Эффекты колебания в биологических системах 498

Н. Бэрбулеску, М. Морару: **Бицикло [3,2, 1] октаны. Реакция цинамического альдегида с 1-морфолино-циклопентеном**

Физическими и химическими методами устанавливается стереохимия 2-морфолино-4-фенилбицикло [3,2, 1] октан-8-онов изомеры полученные путем реакций цинамического альдегида с 1-морфолино-циклопентеном. В статье описываются и другие бициклооктановые соединения с потенциальным физиологическим действием.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 8, p. 457
Д.К. 547.867.4

А. Николеску, М. Груя, М. Ионеску, И. Меликиан: **Влияние факторов которые определяют изменение механического сопротивления глиноземной основы высокой температуры.**

В работе приводится анализ физико-химических факторов которые определяют механическое сопротивление пористых катализаторов. Разрабатывается метод для «склеивания» частиц глинозема высокой температуры (900—1100°C) с глиноземом тонко дисперсированным и с низкой температурой (240°C) и частично гелифицированным. Получаются продукты которые можно легко экструдировать или формовать в виде шариков, с высоким механическим сопротивлением.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 8, p. 462
Д.К. 66.097.3

Фл. Опря, М. Иенчу, Н. Панаит, В. Александреску: **Поведение основных компонентов нефтелинового синтера при выщелачивании**

В работе анализируется поведение в процессе выщелачивания основных компонентов синтера полученного при переработке нефелиновой шихты, выявляя факторы которые основательно влияют на выход перехода глинозема в растворы. Путем изучения комплекса Al_2O_3 — Na_2O— —CaO—SiO_2H_2O установили композиционные области в которых возможности образования соединений типа пермутита минимальны, создавая таким образом возможности достижения ряда повышенных выходов по вытяжке глинозема. Одновременно приводятся ссылки относительно условий растворения и взаимодействия гидросиликатов алюминия и натрия в щелочных растворах и в растворах алюмината, а также относительно фазовой перемены и кинетики гидрометаллургических процессов.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 8, p. 467
Д.К. 669.713

И. Атанасиу, М. Бэлеску-Няцэ: **Поведение графитных электродов в кислотно-редукционных реакциях. I. Окисление арсенитового иона**

В настоящей работе приводятся несколько изучений проведенных на аноде из графита в рамках электрохимического окислительного процесса иона AsO_3^{3-} до AsO_4^{3-}, в кислотной среде (H_2SO_4 1 M) и слабо щелочной (KOH 0,1 M), при различных концентрациях арсенита (0,01 M— 1,5 M). Процесс изучали как с количественной точки зрения (выход тока в зависимости от анодной плотности тока), так и с качественной точки зрения путем нанесения поляризационных кривых в потенциостатическом режиме со ступенчатой вариацией потенциала. Опытные результаты показали что процесс окисления AsO_3^{3-} до AsO_4^{3-}, на графите происходит до выделения кислорода и сопровождается поляризацией передачи нагрузки, а также и диффузионной поляризацией.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 8, p. 473
Д. К. 541.138

Г. Сбурля: **Метод по расчету равновесного испарения многокомпонентных смесей в адиабатных и неадиабатных условиях**

На основании равновесных отношений и уравнений по материальному и термическому балансу выводятся функции с двумя переменными, решение которых легко достигается графическим путем и позволяет решить равновесное испарение, в адиабатных условиях, многокомпонентных смесей углеводородов. Выведенные функции можно применять и для других случаев испарений (или равновесной конденсации), в адиабатных или неадиабатных условиях. Для демонстрации предлагаемого метода расчета вычисляется пример равновесного испарения, в адиабатных условиях.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 8, p. 484
Д.К. 536.423.16

Д. В. Илиеску, В. Г. Водэ: **Статистико-математическая интерпретация результатов ряда измерений в химических анализах.**

В статье приводится способ составления доверимых интервалов для среднего числа и дисперсии ряда нормальных распределении. Применения относятся к результатам изменений полученных путем дозирования Cu^{++} зафиксированного на кордных полиамидных нитях способом рентгенового флуоресцентного анализа.

Rev. Chim. 23 1973, nr. 8, p. 491
Д..К. 519.2: 543.06

INHALT

* * *

Landeskonferenz der Partei — die Bedeutung ihnen Beschlüsse zur Entwicklung der chemischen Industrie. 453

N. BĂRBULESCU, M. MORARU

Dizyklische [3,2,1] Oktane. Reaktion des Zimtaldehyds mit 1-Morpholin-Zyklopenten 457

I. SIMITI, E. CHINDRIȘ, I. SCHWARTZ

Beiträge zur Untersuchung einiger Heterozyklen. XXV. Untersuchung der Bromierungsgeschwindigkeit der 2-Aryl 4-R-Oxazole 460

A. NICOLESCU, M. GRUIA, M. IONESCU, I. MELICHIAN

Einfluss der Faktoren, die eine Veränderung der mechanischen Festigkeit des Aluminiumoxydträgers von hoher Temperatur bestimmen..... 462

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT, V. ALEXANDRESCU

Verhalten der Hauptbestandteile des Nephelinsinters bei der Laugung.. 467

I. A. ATANASIU, M. BĂLESCU-NEAȚĂ

Verhalten der Graphitelektroden bei den Oxydations-Reduktionsreaktionen. I. 473

I. GALASIU

Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze 477

GH. SBURLEA

Berechnungsmethode der Gleichgewichtsverdampfung der Mehrstoffgemische unter adiabaten und nichtadiabaten Bedingungen 484

D. V. ILIESCU, V. GH. VODĂ

Statistisch-mathematische Auswertung der Ergebnisse einiger Messungen in den chemischen Analysen 491

C. CONSTANTINESCU

Spektrophotometrische Untersuchung der Reaktion des Tl-Ions(III) mit Astrazonblau 5 GL..... 495

N. BLAKEBROUGH

Wirkung der Abquirlung in biologischen Systemen 498

N. Bărbulescu, M. Moraru: **Dizyklische [3,2,1] Oktane. Reaktion des Zimtaldehyds mit 1-Morpholin-Zyklopenten**

Durch physikalische und chemische Methoden wird die Raumchemie der isomeren 2-Morpholin-4--Phenyl- bizyklischen [3, 2, 1] Oktane, die durch die Reaktion des Zimtaldehyds mit 1-Morpholin-Zyklopen erzielt wurden, festgesetzt.
Die Verfasser beschreiben auch andere dizyklooktanische Verbindungen mit potentieller physiologischer Wirkung.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 457
D.K. 547.867.4

A. Nicolescu, M. Gruia, M. Ionescu, I. Melichian: **Einfluss der Faktoren, die eine Veränderung der mechanischen Festigkeit des Aluminiumoxydträgers von hoher Temperatur bestimmen**

Die physikalischen und chemischen Faktoren, die die mechanische Festigkeit der porösen Katalysatoren bestimmen, werden analysiert.
Es wird ein Verfahren zur „Verleimung" der Aluminiumoxydteilchen von hoher Temperatur (900°—1100°C) mit fein dispergiertem und teilweise geliertem Aluminiumoxyd von niederer Temperatur (240°C) entwickelt.
Das dabei erzielte Erzeugnis kann leicht gespritzt oder in Kugelform gebracht werden und weist eine erhöhtemechanische Festigkeit auf.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 462
D.K. 66.097.3

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait, V. Alexandrescu: **Verhalten der Hauptbestandteile des Nephelinsinters bei der Laugung**

Die Verfasser analysieren das Verhalten der hauptsächlichen Bestandteile des Sintergutes, das durch die Bearbeitung der Nephelincharge gewonnen und einer Laugung unterzogen wurde. Dabei werden die Faktoren unterstrichen, die wesentlich den Übergangsgrads des Aluminiumoxyds in die Lösung beeinflussen. Gleichzeitig werden, durch eine Untersuchung des komplexen Systems $Al_2O_3 - Na_2O - CaO - SiO_2 - H_2O$, die Verbindungsbereiche umrissen, in denen die Bildungsmöglichkeiten von Permutitverbindungen am geringsten sind, wodurch Voraussetzungen für eine hohe Ausbeute bei der Aluminiumoxydausbeute geschaffen werden.
Erörtet werden desgleichen die Lösungsbedingungen und Wechselbeziehungen der Aluminium- und Natriumhydrosilikate in alkalischen Lösungen und Aluminatlösungen sowie der Mechanismus der Phasenumsetzungen und der Kinetik hydrometallurgischer Prozesse.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 467
D.K. 669.713

I. A. Atanasiu, M. Bălescu — Neață: **Verhalten der Graphitelektroden bei den Oxydations- und Reduktionsreaktionen**

Die Verfasser unternahmen eine Reihe von Untersuchungen in bezug auf das Verhalten der Graphitanode während des elektochemischen Oxydationsprozesses des Ions AsO_3^{3-} zu AsO_4^{3-} in sauerem Medium (H_2SO_4 1 M) und leicht alkalischem (KOH 0,1 M), bei verschiedenen Arsenitkonzentrationen (0,01 M — 1,5 M).
Der Prozess wurde sowohl quantiativ (Stromausbeute im Verhältnis zur anodischen Stromdichte), als auch qualitativ durch Aufzeichnen der Polarisationskurven, unter potentiostatischen Bedingungen mit stufenweiser Veränderung des Potentials untersucht.
Die Versuchsergebnisse zeigten, dass der Oxydationsprozess des AsO_3^{3-} zu AsO_4^{3-} auf Graphit vor der Sauerstoffentwicklung stattfindet und sowohl von der Polarisation der Ladungsübertragung, als auch der Diffusionspolarisation begleitet ist.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 473
D.K. 541.138

Gh. Sburlea: **Berechnungsmethode der Gleichgewichtsverdampfung der Mehrstoffgemische unter adiabaten und nichtadiabaten Bedingungen**

Auf Grund der Gleichgewichtsbeziehungen und der Gleichungen für Material- und Wärmebilanz wurden zwei Funktionen für zwei Veränderliche abgeleitet, die auf graphischen Weg leicht gelöst werden können und die Berechnung der Gleichgewichtsverdampfung von mehrstoffigen Kohlenwasserstoffgemischen unter adiabaten Bedingungen gestatten.
Die abgeleiteten Funktionen können auch bei anderen Fällen der Verdampfung (oder Kondensierung) im Gleichgewicht, unter adiabaten oder nichtadiabaten Bedingungen angewandt werden.
Zwecks Veranschaulichung dieser Methode wird ein Berechnungsbeispiel der Gleichgewichtsverdampfung unter adiabaten Bedingungen gegeben.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 484
D.K. 536;423.16

D. V. Iliescu, V. Gh. Vodă: **Statistisch-mathematische Auswertung der Ergebnisse einiger Messungen in den chemischen Analysen**

Im Artikel wird die Herstellungsweise des Vertrauensintervalls für den Durchschnitt und die Zerstreuung einer normalen Menge dargelegt.
Die Anwendungen beziehen sich auf die Ergebnisse der Messungen mit Hilfe der Nachweismethode des Cu^{++}, das auf Polyamidcordfasern fixiert ist, zu welchem Zweck die Fluoreszenz-Röntgenanalyse verwendet wurde.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 491
D.K. 519.2:543.06

SOMMAIRE

* * *

La conférence nationale du Parti. L'importance de ses décisions pour le développement de l'industrie chimique ...,. 453

N. BĂRBULESCU, M. MORARU

Les bicyclo [3,2,1] octanes. La réaction de l'aldéhyde cinnamique avec 1-morpholino-cyclopentène 457

I. SIMITI, E. CHINDRIŞ, I. SCHWARTZ

Contributions à l'étude de certains hétérocycles. XXV Etude de la vitesse de bromuration des 2-aryl 4-R-oxazols..... 460

A. NICOLESCU, M. GRUIA, M. IONESCU, I. MELICHIAN

L'influence des facteurs qui déterminent la variation de la résistance mécanique du support alumine de haute température 462

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT, V. ALEXANDRESCU

Le comportement des principaux composants de la concrétion néphélinique au lessivage 467

I. ATANASIU, M. BĂLESCU-NEAŢĂ

Le comportement des électrodes de graphite dans les réactions d'oxydo-réduction I L'oxidation de l'ion arsénite 473

I. GALASIU

Le rendement de courant à l'électrolyse des sels fondus..... 477

GH. SBURLEA

Méthode pour le calcul de la vaporisation en équilibre des mélanges multicomposants dans des conditions adiabatiques et non adiabatiques 484

D. V. ILIESCU, V. GH. VODĂ

Interprétation statistico-mathématique des résultats de certains mesurages dans les analyses chimiques 491

C. CONSTANTINESCU

Etude spectrophotométrique de la réaction de l'ion Tl (III) avec astrazonblau 5 GL 495

N. BLACKEBROUGH

Les effets de l'agitation dans les systèmes biologiques 498

N. Bărbulescu, M. Moraru: **Les bicyclo [3,2,1] octanes. La réaction de l'aldéhyde cinnamique avec 1-morpholino-cyclopentène**

On établit par des méthodes physiques et chimiques la stéréochimie des 2-morpholino-4-phénil-bicyclo [3, 2, 1] octan-8-ones isomères obtenus par la réaction d'aldéhyde cinnamique avec 1-morpholino-cyclo pentène.
On décrit également d'autres composés bicyclo-octaniques à action physiologique potentielle.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 457
C.D. 547. 867. 4

A. Nicolescu, M. Gruia, M. Ionescu, I. Melichian: **L'influence des facteurs qui déterminent la variation de la résistance mécanique du support alumine de haute température**

L'article présente une analyse des facteurs physico-chimiques qui déterminent la résistance mécanique des catalyseurs poreux.
On élabore une méthode pour le «collage» des particules d'alumine de haute température (900°—1100°C) avec une alumine finement dispersée de basse température (240°C) et partiellement gélifiée. Il résulte des produits qui peuvent être facilement extrudés ou façonnés sous forme de billes, ayant une résistance mécanique supérieure.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 426
C.D. 66. 097. 3

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait, V. Alexandrescu: **Le comportement des principaux composants de la concrétion néphélinique au lessivage**

On analyse le comportement dans le processus de lessivage des principaux composants de la concrétiou obtenue lors de la transformation de la charge de néphéline et on met en évidence les facteurs qui influencent de façon substantielle le rendement de passage de l'alumine en solutions. En même temps, par l'étude du système complexe $Al_2O_3 - Na_2O - CaO - SiO_2 - H_2O$, on établit les domaines de composition dans lesquels les possibilités de formation des composés du type permutite sont minimums, créant ainsi les prémisses de la réalisation de rendements élevés d'extraction de l'alumine.
On présente par ailleurs des références aux conditions de dissolution et interaction des hydrosilicates d'aluminium et de sodium en solutions alcalines et en solutions d'aluminate, ainsi qu'au mécanisme des transformations de phase et de la cinétique des processus hydrométallurgiques.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 467
C.D. 669. 713

I. A. Atanasiu, M. Bălescu-Neaţă: **Le comportement des électrodes de graphite dans les réactions d'oxydo-oréduction**

L'article présente quelques études effectuées sur anode de graphite dans le cadre du processus d'oxydation électrochimique de l'ion AsO_3^{3-} à AsO_4^{3-}, en milieu acide (H_2SO_4 1 M) et faiblement alcalin (KOH 0,1 M), à différentes concentrations d'arsénite (0,01 M — 1,5 M).
Le processus a été étudié tant du point de vue quantitatif (rendements de courant en fonction de la densité anodique de courant), que du point de vue qualitatif par traçage des courbes de polarisation, en régime potentiostatique, avec variation à degrès du potentiel.
Les résultats expérimentaux indiquent que le processus d'oxydation de AsO_3^{3-} à AsO_4^{3-} sur graphite se produit avant le dégagement de l'oxygène et est accompagné autant par la polimérisation de transfert de charge, que par la polymérisation de diffusion.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 473
C.D. 541.138

Gh. Sburlea: **Méthode pour le calcul de la vaporisation en équilibre des mélanges multicomposants dans des conditions adiabatiques et non adiabatiques**

Sur la base des relations d'équilibre et des équations de bilan matériel et thermique on a déduit deux fonctions de deux variables dont la solution s'effectue commodément par voie graphique, permettant de résoudre la vaporisation en équilibre, dans des conditions adiabatiques, les mélanges multicomposants d'hydrocarbures.
Les fonctions déduites peuvent être appliquées aussi à d'autres cas de la vaporisation (ou de la condensation) en équilibre, dans des conditions adiabatiques.

Rev. Chim. **23**, 1972 nr. 8 p. 484
C.D. 536. 423. 16

D. V. Iliescu, V. Gh. Vodă: **Interprétation statistico-mathématique des résultats de certains mesurages dans les analyses chimiques**

On présente la manière de construire des intervalles de confiance pour la moyenne et la dispersion d'une population normale.
Les applications concernent les résultats des mesurages obtenus par la méthode de dosage du Cu^{++} fixé sur les fils polyamidiques corde par le procédé de l'analyse Roentgen de fluorescence.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 8, p. 491
C.D. 519. 2: 543. 06

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

CONFERINŢA NAŢIONALĂ A PARTIDULUI — IMPORTANŢA HOTĂRÎRILOR EI PENTRU DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE

Lucrările Conferinței Naționale a Partidului Comunist Român, eveniment politic de o deosebită importanță urmărit cu mare interes, trăit cu însuflețire și cu sentimentul unei depline responsabilități, de întregul popor — au prilejuit efectuarea unui bilanț al activității desfășurate de la precedenta Conferință Națională din decembrie 1967 și după Congresul al X-lea în domeniul perfecționării planificării și conducerii economiei, întregii vieți sociale dînd posibilitate stabilirii de noi măsuri pentru continuarea acestui proces în concordanță cu cerințele actualei etape a evoluției țării noastre, cu obiectivele fundamentale ale făuririi societății socialiste multilateral dezvoltate în România.

Desfășurate într-un spirit de înaltă responsabilitate față de interesele fundamentale ale partidului și poporului, față de viitorul patriei noastre socialiste, lucrările Conferinței au constituit o puternică manifestare de voință și de acțiune a partidului nostru, au demonstrat capacitatea Partidului Comunist Român de a rezolva în mod creator problemele complexe pe care le ridică făurirea noii orînduiri, de a conduce cu succes poporul pe drumul socialismului și comunismului, de a asigura înflorirea continuă a națiunii noastre socialiste.

Pornind de la concepția materialist-dialectică și istorică și bazîndu-se pe analiza științifică a schimbărilor produse în societate, a noilor cerințe ale dezvoltării sociale, Conferința Națională a fost, de asemenea, chemată să stabilească orientări și linii directoare pentru elaborarea prognozelor privind dezvoltarea economică-socială pînă în anul 1990, obiective fundamentale ale înaintării României pe calea socialismului și comunismului. Această Conferință a căpătat o importanță deosebită înscriindu-se în istoria Partidului Comunist Român, a națiunii noastre socialiste, a României ca un moment crucial în lupta pentru progres și civilizație.

Dacă despre actuala Conferință Națională a Partidului se poate spune cu îndreptățire că reprezintă un moment crucial în lupta pentru progres și civilizație, aprecierea de moment crucial în gîndirea noastră politică, socială-economică se potrivește și acelui document de care întreaga națiune a luat cunoștiință la deschiderea lucrărilor — Raportul prezentat de secretarul general al partidului — tovarășul Nicolae Ceaușescu. Acest document de o importanță capitală ne-a înfățișat mai întîi bilanțul realizărilor de la ultima conferință națională, stadiul înfăptuirii sarcinilor trasate de Congresul al X-lea al partidului și posibilitățile îndeplinirii înainte de termen a cincinalului. Au fost expuse orientările, obiectivele, opțiunile după care ne vom călăuzi în viitor activitatea și care vor asigura dezvoltarea economico—socială a României în anii ce vin și în perspectiva deceniilor următoare.Am asistat la o impresionantă lecție de marxism-leninism creator în acțiune, simțirea și imaginația noastră fiind încălzite deopotrivă de laconica elocință a demonstrațiilor logice și de patetismul de înaltă vibrație afectivă.

Acest document constituie un model de analiză științifică a întregii activități desfășurate pînă în prezent, un amplu și luminos program de dezvoltare economică și socială a țării în următoarele cincinale. În cele ce urmează vom prezenta în mod succint, legat de realizările întregii noastre economii și de liniile directoare ale dezvoltării viitoare, cîteva realizări importante și perspectivele de viitor ale industriei chimice românești.

În perioada care a trecut de la Conferința Națională și de la Congresul al X-lea au fost obținute realizări de seamă în dezvoltarea economico-socială a țării. Sarcinile planului cincinal 1966—1970 au fost îndeplinite cu succes. Este semnificativ că venitul național — indicatorul cel mai sintetic al activității economice — a depășit prevederile cincinalului cu 13,6 miliarde lei, crescînd într-un ritm mediu anual de 7,7 la sută.

Rezultatele din anul 1971 și din primul semestru al acestui an arată că și sarcinile actualului plan cincinal elaborat pe baza orientărilor Congresului al X-lea se realizează în condiții bune. În această perioadă producția globală industrială — dezvoltîndu-se într-un ritm de 11,5 la sută — a depășit cu circa 11 miliarde lei prevederile planului. Pe baza dezvoltării în ritm susținut a producției materiale, produsul social a sporit în anul 1971 cu 11,2 la sută, iar venitul național cu 12,8 la sută, ceea ce reflectă valorificarea mai judicioasă a resurselor, ridicarea eficienței activității economice.

Pentru a reflecta contribuția adusă de industria chimică la aceste realizări sînt suficiente numai cîteva cifre. Astfel, producția de fire și fibre chimice în primul semestru al anului 1972 a atins valoarea de 50 000 tone. Producția anului 1965 pentru același sector a fost de 21 000 tone; deci azi sîntem în măsură să realizăm în acest sector producția anului 1965 numai în 2 luni și 14 zile. Un alt sector, și anume cel al materialelor plastice și rășinilor sintetice, a produs în primele 6 luni ale acestui an 136 000 tone; producția anului 1965 a fost de 75 500 tone. Deci întreaga producție a anului 1965 a fost realizată în cursul acestui an numai în 3 luni și 9 zile. Exemplele ar putea fi continuate și pentru celelalte sectoare ale industriei chimice care au cunoscut de asemenea în decursul acestor ani mari dezvoltări atît ca diversitate a produselor obținute, cît și ca volum al producției. Dintre aceste sectoare, o dezvoltare deosebită a avut-o petrochimia și îngrășămintele chimice.

Înzestrarea industriei chimice cu instalații de mare capacitate și tehnologii moderne a condus la diminuarea cheltuielilor pentru investiții, la reducerea substanțială a investiției specifice care la noile instalații de amoniac de la Craiova, Tr. Măgurele, Tg. Mureș scade cu 45 la sută față de primele fabrici construite. La noile instalații pentru fibre poliacrilonitrilice se realizează o reducere cu 53 la sută a investiției specifice.

Realizările obținute în 1971, precum și rezultatele din primul semestru al acestui an, ne permit să scoatem în evidență faptul că există încă rezerve care pot și trebuie să fie valorificate. Angajamentele luate în cinstea Conferinței Naționale de către toate colectivele industriei chimice vor aduce anul acesta peste plan produse în valoare de 800 milioane lei. Astfel, pe baza sporurilor de producție fizică a îmbunătățirii actualelor tehnologii de fabricație, a extinderii unor capacități de producție existentă, a devansării actualelor termene de punere în funcțiune a instalațiilor noi și prin scurtarea perioadelor de atingerea parametrilor tehnico-economici proiectați ai noilor instalații, sporul de producție în actualul cincinal în cadrul Grupului industrial de petrochimie-Pitești poate ajunge la minimum 4 miliarde lei producție globală și 2,6 miliarde lei la producția marfă, încadrîndu-se în aceeași valoare de investiții prevăzută pentru actualul cincinal. În acest context, deviza principală devine aceea ca pe mijloacele fixe existente și cele care se creează în urma realizării investițiilor actualului cincinal să se obțină la fiecare mie de lei mijloc fix o producție suplimentară de 150 lei, concomitent cu sporirea cu mai mult de 70 000 lei a productivității muncii pe cap de salariat. Generalizînd aceste date la nivelul întregii industrii chimice putem aproxima că la sfîrșitul actualului cincinal productivitatea muncii va fi cu 75 la sută mai mare decît în 1970, iar sporul de producție pe seama productivității muncii va fi de circa 80 la sută.

Revenind la scara economiei naționale putem aprecia, luînd în considerare realizările de pînă acuma, precum și angajamentele luate de oamenii muncii, că în anul 1975 producția industrială globală a țării va putea atinge 580—600 miliarde lei, adică să fie cu 40—60 miliarde lei mai mare decît s-a prevăzut în planul cincinal. Avînd în vedere toate aceste perspective se poate asigura creșterea mai rapidă a produsului social și a venitului național. Astfel, venitul național suplimentar obținut în 1975 va putea depăși cu circa 20 miliarde lei nivelul stabilit în plan.

Pentru a aprecia realismul acestor prevederi trebuie să pornim, înainte de toate, de la potențialul productiv de care dispune economia noastră în momentul de față. Anul acesta valoarea fondurilor fixe în sfera productivă se ridică la circa 610 miliarde lei, din care aproape trei pătrimi sînt capacități puse în funcțiune în ultimii 10 ani, deci cu un grad de tehnicitate superior. Totodată, pentru perioada 1973—1975, se prevede punerea în funcțiune a unui mare număr de noi capacități productive, din care peste 1000 în industrie. Dintre aceștia, numai în cursul anului 1973, urmează să fie date în exploatare circa 110 mari unități în industria chimică, ceea ce reprezintă o treime din totalul marilor capacități chimice care se realizează în acest cincinal. Nu putem menționa acest fapt fără să amintim că azi, pentru cele mai complexe instalații ale chimiei românești, construcția de mașini furnizează mai mult de 85% din volumul total de echipamente și utilaje față de un volum de 50—60 la sută cît livra în trecut, fapt ce ne face să apreciem din plin eforturile depuse pentru acoperirea necesarului nostru cu echipamente românești de cea mai bună calitate.

Eficiența fondurilor fixe care se realizează în cursul anului 1972 reflectă posibilitatea de a obține importante valori materiale prin creșterea gradului de prelucrare a produselor chimice. Astfel, pentru materiile prime chimice eficiența este între 500 pînă la 800 lei producție pe mia de lei fonduri fixe; la materiale sintetice acestea cresc între 1500—1800 lei, iar la produsele prelucrate (materiale plastice, cosmetice și altele) este între 4000 și 5000 lei producție pe mia de lei fonduri fixe. De aici, rezultă importanța dirijării eforturilor spre o prelucrare mai avansată. În acest domeniu s-au elaborat proiecte care urmează să fie realizate în următorii ani, încît în acest cincinal să se poată face o valorificare mai ridicată a producției chimice.

Realizarea și depășirea cincinalului impune valorificarea tuturor rezervelor de creștere economică, utilizarea cu randamente mai înalte a tuturor resurselor materiale și umane ale țării, ridicarea întregii noastre activități la un nivel superior de eficiență.

Dispunem în această privință de rezerve apreciabile.

Gradul de folosire a capacităților de producție industrială pentru toată economia poate fi ridicat chiar în cursul acestui an la 91 la sută față de circa 85 la sută la începutul actualului cincinal.

În scopul realizării cincinalului înainte de termen și în cinstea Conferinței Naționale a Partidului, în ultimile luni, în toate unitățile industriei chimice s-a desfășurat o largă activitate de prospectare a rezervelor interne, a posibilităților tehnice și tehnologice de reducerea consumului de materii prime și materiale, de stabilirea tuturor măsurilor necesare care concură pentru realizarea acestui țel. Au fost constituite colective pentru toate uzinele care vor lua măsuri pentru folosirea la maximum a capacităților de producție și a spațiilor existente la toate instalațiile chimice.

Un exemplu edificator în această direcție ni-l oferă sectorul de anvelope și articole tehnice din cauciuc unde se vor monta utilaje în spațiile existente, obținîndu-se o producție suplimentară de circa 360 milioane lei.

Desigur, numai existența potențialului material nu poate asigura de la sine realizarea angajamentelor, a sporurilor suplimentare despre care s-a vorbit. Un rol esențial îl are în acest sens și ridicarea nivelului tehnic al producției, îmbunătățirea continuă a tehnologiilor de fabricație și a calității produselor. În condițiile progresului tehnic de astăzi, cînd modernizarea produselor și a tehnologiilor are loc într-un ritm extrem de rapid, menținerea în fabricație a unor produse cu caracteristici învechite, dotarea economiei cu utilaje și instalații cu randament scăzut au efecte negative asupra dezvoltării economice a țării. De aceea se impune să acționăm energic și permanent pentru înoirea produselor, reproiectarea mașinilor și utilajelor, perfecționarea tehnologiilor de fabricație, îmbunătățirea substanțială a calității tuturor produselor. Aplicînd în practică indicațiile tovarășului secretar general Nicolae Ceaușescu, numai prin prelucrări mai avansate în industria firelor și fibrelor sintetice vom obține încă în acest cincinal un important plus de producție, eventual o jumătate miliard lei, ca urmare a unei valorificări mai bune și a desfacerilor pentru export.

Perfecționările tehnologice realizate de institutele noastre în procesele catalitice de la fabricarea cauciucului sintetic la Borzești vor duce la dublarea capacității de producție, scăderea investiției specifice la 50 la sută, reducerea prețului de cost pe tonă cu 22 la sută, creșterea productivității muncii cu 60 la sută. Aceste acțiuni se înscriu și în acțiunea de valorificare superioară a materiilor prime și materialelor spre produsele care încorporează o cantitate cît mai mare de muncă complexă, calea sigură pentru progres economic și social al țării. Așa cum arată tovarășul secretar general Nicolae Ceaușescu în raportul prezentat conferinței, reducerea cu un procent a ponderii cheltuielilor materiale în industrie la nivelul anului 1973 echivalează cu un spor de venit național de circa 4 miliarde lei. Ca urmare, trebuie luate măsuri hotărîte pentru reducerea consumurilor specifice de materii prime, materiale și combustibil, concomitent cu asigurarea unui grad înalt de prelucrare a materiilor prime în așa fel, încît să sporească de cîteva ori valoarea produselor obținute dintr-o tonă de materie primă.

Și în această direcție, în industria chimică, s-au luat măsuri atît pentru reducerea consumurilor specifice la fabricarea unor produse chimice, cît și pentru valorificarea superioară a unor semifabricate sau a unor produse considerate deșeu pînă nu demult. Sînt în curs cercetări pentru găsirea unor soluții economice de valorificare a unor deșeuri de mare tonaj care rezultă la fabricarea acidului sulfuric, sodei amoniacale, a unor produși clorurați și altele.

Un atribut primordial al conducerii și planificării economiei este orientarea fondului național de dezvoltare cu precădere spre lărgirea și modernizarea fondurilor fixe productive îndeosebi pentru înzestrarea economiei cu mașini și utilaje. În concordanță cu orientările stabilite de Congresul al X-lea al partidului, în planul cincinal actual se prevede realizarea unui volum de investiții de circa 540 miliarde lei. Din acest plan, pînă în prezent, au fost realizate lucrări în valoare de peste 120 miliarde lei. Participarea industriei chimice la întreaga producție industrială a țării va crește de la 10,1 la sută în 1970 la peste 13 la sută în 1975. Pentru realizarea acestui ritm accelerat de dezvoltare se vor investi în acest cincinal în industria chimică peste 22 la sută din volumul total al investițiilor industriale.

Din acest volum circa 57 miliarde sînt instalații chimice realizate pe baza cercetărilor proprii dezvoltate în institutele de cercetări ale Ministerului Industriei Chimice și instalații reproduse pe baza tehnologiei deja existente în țară.

Răspunzînd chemării Conferinței Naționale, în scopul realizării cincinalului înainte de termen, au fost întreprinse măsuri în toate unitățile industriei chimice pentru scurtarea perioadei de execuție a investițiilor și a termenelor de punere în funcțiune a noilor instalații chimice. În acest sens, colectivele de la Uzinele de sodă Govora și șantierul de construcții au stabilit o reducere cu 3 luni de zile a punerii în funcțiune a instalației de produse sodice. S-au luat măsuri în vederea reducerii termenului de intrare în funcțiune a instalațiilor care vor produce îngrășăminte chimice și pesticide, fire și fibre chimice, materiale plastice, precum și pentru realizarea mai devreme a parametrilor proiectați la noile instalații.

Una din cerințele fundamentale ale progresului fiecărei țări în condițiile societății moderne este participarea intensă la schimbul internațional de valori, la diviziunea mondială a muncii. În cadrul acestor relații economice externe un loc central îl ocupă schimburile economice cu țările socialiste, schimburi ce dețin 55 la sută din volumul comerțului exterior al României. În total, țara noastră întreține schimburi cu peste 110 state ale lumii.

O contribuție importantă la acest schimb de valori o au și produsele industriei chimice. Exportul acestor produse a crescut an de an. Pentru anul viitor este prevăzut ca acest export să fie cu circa 20 la sută mai mare decît în acest an. În scopul îmbunătățirii continue a balanței de plăți externe, unitățile industriei chimice și-au propus ca în anul viitor să reducă cu 5 la sută importul, iar volumul de mărfuri destinat exportului să reprezinte 25 la sută din valoarea totală a producției.

„Un obiectiv important — arată tovarășul Nicolae Ceaușescu în raportul la Conferința Națională — va trebui să-l constituie dezvoltarea cooperării în producție și în alte domenii cu țările din Africa, Asia, America Latină, ținînd seama că în acest

domeniu există încă mari posibilități nefolosite și a căror valorificare ar fi în avantajul reciproc al țărilor noastre" Trebuie arătat că în această direcție Ministerul Industriei Chimice a întreprins o serie de acțiuni concrete. Materializarea acestor acțiuni vor aduce beneficii reciproce ambilor parteneri, constituind în același timp exemple viabile pentru alte acțiuni similare.

În cadrul lucrărilor Conferinței Naționale un important capitol a revenit orientării și direcțiilor de dezvoltare economică socială a României în deceniile următoare. Țelul fundamental al întregii dezvoltări a țării în perioada următoare este ridicarea patriei noastre la un înalt nivel de civilizație și bunăstare.

Pentru a realiza aceste măreție obiective, în continuare, în centrul preocupărilor se va afla accentuarea dezvoltării industriale, asigurînd pentru perioada 1976—1990 un ritm mediu anual de creștere industrială de 9—10 la sută. La sfîrșitul acestui interval producția industrială globală obținută va fi de 6—8 ori mai mare decît în 1970. Se estimează că pînă în 1990 ar trebui să ajungem la o producție de 180—200 miliarde KWh energie electrică, de 20—25 milioane tone oțel, 150—200 mii autocamioane, 450—500 mii autoturisme, 35—40 milioane tone de ciment și altele. Ponderea industriei construcțiilor de mașini și a industriei chimice în totalul producției industriale urmează să ajungă la 55—60 la sută.

Un element esențial al creșterii economice îl va constitui dezvoltarea intensivă a agriculturii — ramură de bază a economiei naționale. În afara procesului de mecanizare și irigare a întregii suprafețe cultivabile, prin grija industriei chimice, acestei ramuri de bază îi vor fi asigurate îngrășăminte chimice de diverse tipuri, insecticide și biostimulatori pentru dezvoltarea corespunzătoare a sectorului zootehnic.

Pe baza dezvoltării producției materiale, venitul național urmează să crească de 5—6 ori ajungînd în 1990 să reprezinte 2500—3000 de dolari pe locuitor față de perioada actuală cînd el se cifrează la 5—600 dolari pe locuitor. Ținînd seama de necesitatea creșterii în ritm susținut a economiei naționale în această perioadă va trebui asigurat circa 70—72 la sută din venitul național fondului de consum, iar o cotă de 28—30 la sută să fie destinată fondului național de dezvoltare economico-socială. Cea mai mare parte a acestui fond va trebui să fie alocată producției materiale de care depinde în mod hotărîtor progresul societății noastre, creșterea nivelului de trai al poporului.

Făurirea unei economii moderne de înaltă eficiență impune promovarea largă în toate ramurile a cuceririlor științei și tehnologiei avansate. Vor fi luate măsuri pentru dezvoltarea mai intensă a cercetărilor științifice naționale cu deosebire în matematică și fizică, în tehnică, chimie și biologie. Activitatea de cercetare va trebui să-și aducă o contribuție substanțială la soluționarea problemelor legate de valorificarea superioară a resurselor naturale, echilibrarea balanței energetice, generalizarea automatizării și mecanizării complexe, asimilarea unor produse cu performanțe ridicate.

Asigurarea unei dezvoltări eficiente a economiei noastre naționale impune participarea tot mai intensă a României la diviziunea internațională socialistă a muncii, la schimburile economice și la cooperarea internațională. În acest sens, în întreaga perioadă 1976—1990 urmază ca ritmul comerțului exterior să devanseze ritmul produsului social.

Dezvoltarea exporturilor și importurilor va urmări realizarea unei balanțe comerciale și de plăți excedentare pentru a asigura înfăptuirea unui număr sporit de acțiuni de cooperare în exterior, precum și rezerve valutare corespunzătoare. Se vor putea crea astfel condiții pentru trecerea în perspectivă la convertibilitatea internațională a leului.

Schimbările ce vor interveni în activitatea de producție — pe baza automatizării și cibernetizării — ridicarea nivelului de pregătire a întregii populații vor determina reducerea substanțială a deosebirilor esențiale între munca fizică și intelectuală, accentuarea procesului de omogenizare a societății noastre.

Nivelul înalt al productivității muncii sociale va permite ca pînă în 1980 săptămîna de lucru să fie redusă la 40—44 ore.

Transpunerea în viață a acestui însuflețitor program va marca parcurgerea unei etape istorice de importanță decisivă pentru viitorul poporului român, asigurînd crearea societății socialiste multilateral dezvoltate în patria noastră, așezarea temeliilor trainice pentru edificarea comunismului în România.

Făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate impune în mod obiectiv adaptarea dialectică a formelor și metodelor de organizare și conducere la condițiile concrete ale etapei de dezvoltare economico-socială, ridicarea pe o treaptă calitativ superioară a întregului mecanism de organizare și conducere a construcției socialiste.

Izvorul forței și dinamismul orînduirii noastre socialiste rezidă în faptul că societatea se dezvoltă pe baza unei concepții unitare a conducerii centralizate — factor hotărîtor pentru dezvoltarea planificată a economiei naționale, pentru concentrarea energiilor și resurselor materiale ale întregului popor spre acele obiective și sarcini care au o însemnătate decisivă pentru progresul României socialiste.

Conducerea planificată a societății trebuie să-și propună dezvoltarea în ritm înalt și în același timp armonioasă a forțelor de producție pe întreg teritoriul țării, progresul producției de bunuri materiale în pas cu cele mai noi cuceriri ale științei și tehnicii. În același timp, conducerea planificată a societății trebuie să urmărească formarea și perfecționarea noilor relații de producție sociale, afirmarea în viață a principiilor dreptății și echității comuniste.

Întreaga activitate de conducere trebuie să se bazeze pe studierea și cunoașterea legilor obiective ale dezvoltării sociale — atît a celor cu caracter general, cît și a celor ce se formează și acționează în cadrul orînduirii socialiste — acționîndu-se în mod conștient pentru lichidarea contradicțiilor existente sau care mai apar, împiedicînd ca ele să devină antagoniste, pentru realizarea unei concordanțe tot mai depline între forțele de producție și relațiile de producție, pentru progresul neîntrerupt al societății socialiste. Activitatea de conducere planificată trebuie să pornească de la obiectivele fundamentale strategice ale partidului comunist, făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate, edificarea orînduirii comuniste în România.

Criteriul esențial după care ne ghidăm în elaborarea măsurilor privind perfecționarea conducerii planificate economico-sociale este afirmarea tot mai puternică a rolului conducător al partidului în societate.

În contextul acestor idei fundamentale care stau la baza organizării planificării economico-sociale, Ministerul Industriei Chimice, aplicînd măsurile stabilite de Conferința Națională din decembrie 1967, a organizat toate unitățile economice în centrale și grupuri industriale integrate pe structura întreprinderii celei mai reprezentative, capabilă să asigure condițiile cele mai bune pentru conducerea întregii activități tehnice și economice a unităților subordonate.

A fost organizată coordonarea de ansamblu a cercetării prin înființarea Institutului central de cercetări chimice condus de un consiliu științific căruia îi sînt subordonate comisiile de specialitate care reușesc să grupeze pe profil tehnologic toate activitățile din chimie. În acest fel se asigură o coordonare unitară și eficientă a eforturilor de cercetare, precum și concentrarea acestora spre tehnologiile ce condiționează realizarea obiectivelor stabilite prin planul cincinal. În acest fel cercetarea științifică sprijină în mai mare măsură eforturile de reducere a consumurilor de materiale, elaborarea de noi tehnologii de fabricație, introducerea în circuitul economic a înlocuitorilor materialelor scumpe și deficitare.

Măsurile cu privire la perfecționarea conducerii dezvoltării economico-sociale planificate, dezbătute și aprobate de Conferința Națională, concretizează ca principiu fundamental al științei conducerii societății socialiste planul unic central. Creșterea rolului planului național unic dă expresie concretă cerințelor conducerii unitare a tuturor activităților sociale. Elaborarea lui cu participarea tuturor oamenilor muncii exprimă unitatea de voință și de acțiune a întregului popor în înfăptuirea programului Partidului Comunist Român.

Pentru a asigura fundamentarea științifică a planului național unic, partidul a transformat prognoza într-un element constitutiv al conducerii ca parte integrantă a programului partidului. Cu ajutorul prognozelor pe termen lung vor fi determinate alternative pentru decizii politice cu caracter strategic, se vor trasa limite directoare ale făuririi societății socialiste multilateral dezvoltate.

Instituționalizarea elaborării prognozelor pe termen lung, fundamentarea pe baza acestora a planurilor de dezvolatare a economiei naționale, înființarea Consiliului Suprem al Dezvoltării Economico-Sociale, care va conlucra strîns cu organele

de partid și de stat la elaborarea prognozelor și a planului unic, vor contribui la perfecționarea în continuare a conducerii și planificării vieții economice și sociale.

Ținînd seama de realitatea posibilităților pe care le avem și de perspectivele reale care se ridică în fața națiunii noastre se poate spune că astăzi trăim momentele de care depinde locul pe care îl va avea România Socialistă în marea familie a țărilor socialiste, a tuturor națiunilor lumii. Dezvoltarea vieții internaționale, marea revoluție tehnico-științifică pun cu putere la ordinea zilei participarea tot mai activă a poporului nostru la diviziunea internațională a muncii. Sîntem chemați ca în următorii 10—15 ani să lichidăm cu desăvîrșire rămînerea în urmă pe care am moștenit-o, să ridicăm poporul român la un înalt nivel de dezvoltare economică, științifică, culturală, să-i asigurăm un nivel de trai superior. Nu trebuie să uităm în nici un moment patetica chemare a Secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, care de la acel înalt for ne reamintea că: „Avem răspunderea față de viitorul copiilor noștri, față de viitorul întregului popor, față de cauza socialismului și comunismului în România, față de națiunea noastră socialistă — de a face totul pentru dezvoltarea în ritm susținut a patriei, pentru crearea unei societăți socialiste moderne, dezvoltate".

ÎN CINSTEA CELEI DE A XXV-a ANIVERSĂRI A REPUBLICII

IMPORTANTE SUCCESE ALE CHIMIȘTILOR

În marea întrecere socialistă ce se desfășoară sub deviza: „Cincinalul în patru ani și jumătate", colectivele unităților din industria chimică înscriu noi și importante succese.

Chimiștii noștri au realizat în primele 6 luni ale acestui an o producție a cărei valoare depășește cu 2,1 miliarde lei pe cea din perioada corespunzătoare a anului trecut. În plus, peste planul semestrial au fost obținute produse chimice care depășesc suma de 350 mil. lei.

În unitățile industriei chimice se desfășoară o largă acțiune de valorificare a rezervelor de care dispun instalațiile. La secția de tricloretilenă, de la Grupul industrial de petrochimie Borzești, de pildă, prin montarea în spațiile de producție a unor aparate au fost create condiții pentru obținerea unui spor de producție de circa 300 t de tricloretilenă anual. Îmbunătățiri asemănătoare au fost aduse și la alte instalații cum sînt cele de perclorvinil, hipoclorit de sodiu, cauciuc sintetic, acid monocloracetic, care vor permite obținerea în acest an a unei producții suplimentare în valoare de 70 mil lei.

O altă unitate petrochimică, Grupul industrial de petrochimie-Pitești, se înscrie, de asemenea, cu rezultate bune: calitatea polietilenei a crescut de la 90 la aproape 94%, cheltuielile la 1 000 lei producția marfă au fost reduse cu 34 lei. Angajamentul colectivului piteștean prevede creșterea calității polietilenei la 95%. Petrochimiștii de la Brazi au urcat o nouă treaptă pe calea valorificării produselor petroliere. Într-o instalație modernă au reușit să producă prima anhidridă maleică românească; instalația a atins chiar din prima lună de funcționare parametrii proiectați.

În industria de îngrășăminte chimice succesele sînt tot mai evidente. La Combinatul chimic-Făgăraș se află în curs de aplicare măsuri care să asigure devansarea termenelor de dare în funcțiune a unor lucrări de investiții cu 30 pînă la 90 de zile. Acțiunea de autodotare dă rezultate bune la Combinatul de îngrășăminte azotoase din Piatra Neamț. Au fost realizate instalații, mașini și utilaje într-un volum ce depășește 200 t. De remarcat că la atelierul mecanic al combinatului au fost executate utilaje importante pentru noua investiție Azot IV.

La „AZOMURES" timpul de reparații capitale a fost scurtat pentru luna iulie a.c. de la 30 la 20 de zile, ceea ce a adus o producție suplimentară în valoare de circa 16 mil. lei.

O remarcabilă înfăptuire este colaborarea și întrajutorarea tovărășească între chimiștii de la Tr. Măgurele și cei de la Craiova. Coordonatele de bază ale îmbunătățirii activității sînt: organizarea, conducerea, îndrumarea și controlul. De remarcat exigența și răspunderea în aplicarea măsurilor luate în comun.

Colectivele din întreprinderile industriei chimice de bază se află, de asemenea, în fruntea întrecerii socialiste. Pe această cale specialiștii de la Uzina de produse sodice-Ocna Mureș au pus la punct o soluție eficientă la calcinatoarele de sodă care contribuie la realizarea a peste 330 000 lei economii. În acest cincinal au fost aplicate, pînă acum, în uzină, mai mult de 100 invenții, inovații și raționalizări cu o eficiență de peste 21 mil. lei economii.

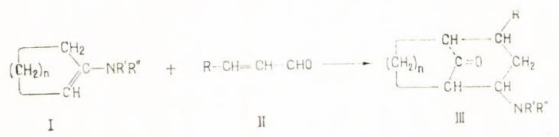
Una din căile îndeplinirii cincinalului în patru ani și jumătate este folosirea judicioasă a spațiilor de producție. La uzina de la Ocna Mureș există pe această cale posibilități pentru realizarea unui spor de producție în valoare de 100 mil. lei. Eforturile sînt îndreptate și spre obținerea unor produse noi ca, de exemplu, stearatul de calciu, cu o valoare de 8—10 și mai mare decît a unui produs obișnuit care se fabrică în prezent.

O contribuție importantă în realizarea sarcinilor chimiștilor o aduc și constructorii de utilaj chimic. Venind în întîmpinarea hotărîrii beneficiarilor de a da în funcțiune noile capacități de producție înainte de termen, colectivul U.P. R.U.C. — Făgăraș a livrat, în avans, utilaje în valoare de peste 14 mil. lei.

N. Bărbulescu şi M. Moraru

BICICLO [3,2,1] OCTANI. I. REACŢIA ALDEHIDEI CINAMICE CU 1-MORFOLINO-CICLOPENTENA

Enaminele corespunzătoare unor cetone ciclice I reacţionează cu aldehidele α,β-nesaturate II, cu formare de β-aminocetone biciclice III [1] (schema 1).



Schema 1.

Reacţia a fost larg utilizată pentru obţinerea compuşilor cu schelet biciclo [3,3,1] nonanic şi, în mai mică măsură, pentru cei cu schelet biciclo [3,2,1] octanic [2,3].

Puţinele date de literatură privind sinteza, pe această cale, a compuşilor biciclo [3,2,1] octanici, precum şi indicaţiile că unii dintre aceştia prezintă activitate fiziologică [4,5], i-au condus pe autori la studiul reacţiei 1-(N-morfolino)-ciclopentenei cu aldehida cinamică, în scopul obţinerii şi elucidării stereochimiei unor noi substanţe din această clasă.

1-(N-morfolino)-ciclopentena I ($n = 2$) reacţionează cu aldehida cinamică II ($R = C_6H_5$) în benzen sau alcool izopropilic, conducînd, cu un randament de 56—64%, la cele patru 2-(N-morfolino)-4-fenilbiciclo [3,2,1] octan-8-one III a-d. Acestea au fost separate pe baza solubilităţii diferite a clorhidraţilor lor în alcool izopropilic, alcool etilic sau apă şi, respectiv, a bazelor libere în alcool etilic.

Urmărirea separării s-a realizat prin cromatografie în strat subţire pe silicagel GF_{254} în sistemul benzen—alcool izopropilic—acid acetic 30: 20: 3.

Izomerul III_a, reprezentînd 25—30% din amestec, dă un clorhidrat mai greu solubil în alcool izopropilic sau alcool etilic. Izomerul III_b este componenta principală a amestecului (70—75%) şi dă un clorhidrat uşor solubil în alcooli sau apă. III_c apare în cantităţi de 1—3%. Clorhidratul său este uşor solubil în alcool sau apă. Baza liberă III_c este mai solubilă decît III_b (rămîne în soluţia-mumă de la recristalizarea III_b din alcool etilic). Al patrulea izomer III_d apare în urme alături de III_b şi III_c şi nu a putut fi studiat (s-au putut face numai analiza de azot şi spectrul I.R., care este diferit de al celorlalţi izomeri). În ordinea crescătoare a Rf-ului, izomerii aminocetonei III migrează în sistemul de solvenţi menţionat astfel: III_a, III_b, III_d, III_c.

Principalele caracteristici chimice şi spectrale ale aminocetonelor III_{a-d} sînt trecute în tabela 1.

Spectrele R.M.N. ale compuşilor III_{a-c}, prezentate în figura 1, furnizează o serie de informaţii privind configuraţia izomerilor la atomii C-2 şi C-4.

În aminocetona III_a, protonul benzilic H-4 apare ca un multiplet la $\delta = 3{,}23$ p.p.m., cu lăţime la semiînălţime $W_H = 13$ Hz. Protonul H-2 apare la $\delta =$

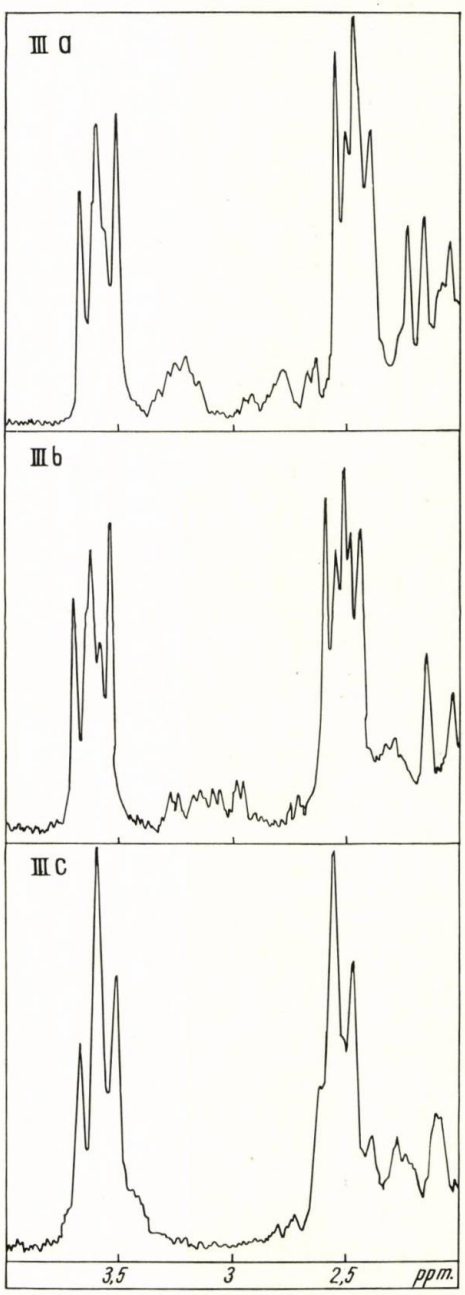


Fig. 1.
Spectrele RMN ale aminocetonelor III în domeniul 2—4. ppm (δ)

Tabela 1

Aminocetona	p.t., °C	N% găsit*	Picrat p.t., °C	ν(C = O) cm^{-1}
III_a	113—113,5	4,94	204—205	1749
III_b	129—130	5,17	173—181	1747
III_c	146—147	5,06	139—142	1750
III_d	120—121	5,03	—	1750

* calculat N% 4,91.

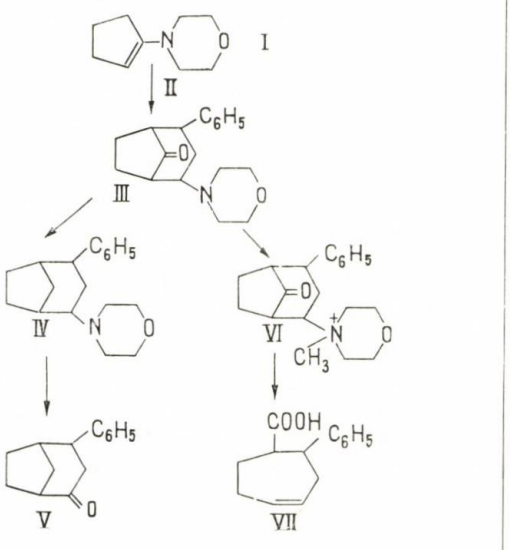
= 2,78 p.p.m. cu W_H = 18,5 Hz. Analiza directă a semnalului H-2 dă pentru cele trei cuplaje ale acestuia valori de 2,4, 6,5 și 9 Hz. Pe această bază, este normal să atribuim o poziție ecuatorială protonului H-4 și, respectiv axială, lui H-2 [6].

Utilizînd convenția F o d o r [7], după care în sistemele biciclice se notează cu β grupările situate de aceeași parte cu puntea și cu α cele situate de partea opusă, izomerul III_a este 2 α-(N-morfolino)-4 β-fenilbiciclo [3,2,1] octan-8-ona (fig. 2).

În izomerul III_b protonul benzilic H-4 este axial și apare ca un octet centrat la δ = 3,10 p.p.m. cu constantele de cuplaj 2,2; 6,6 și 11 Hz și cu W_H = =21 Hz. Protonul H-2 este parțial acoperit și, ca atare, nu se poate stabili în mod sigur configurația la C-2.

În cazul izomerului III_c, spectrul RMN, deși confirmă structura atribuită, nu permite nici o atribuire de configurație la atomii C-2 și C-4, deoarece semnalele protonilor respectivi sînt acoperite de semnalele grupelor metilen din restul de morfolină (cei doi tripleți de la aproximativ 3,6 și 2,5 p.p.m.). În orice caz, trebuie remarcată valoarea mare de deplasare chimică pentru protonul de tip benzilic H-4 (δ aproximativ 3,5 p.p.m.).

Prin reducerea grupei carbonil din compușii III_a și III_b prin metoda H u a n g M i n l o n [8], se obțin aminele biciclice IV_a și IV_b. Și în acest caz, spectrele R M.N. confirmă stereochimia la C-4;



Schema 2.

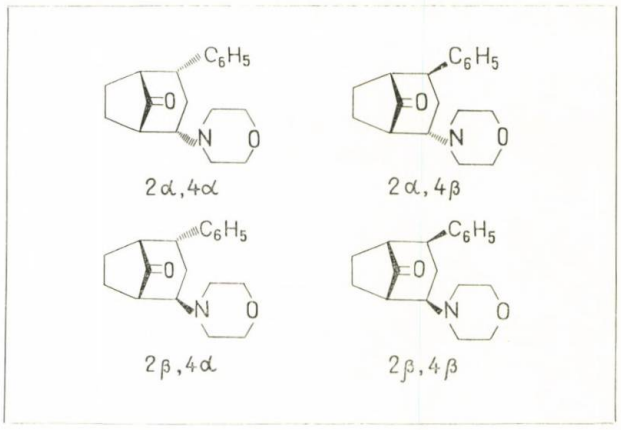


Fig. 2. Configurația compușilor.

protonul H-4 apare la δ = 2,91 p.p.m. cu W_H = 11 Hz (proton ecuatorial) în amina IV_a și la δ = = 2,72 p.p.m. cu W_H = 22 Hz (proton axial) în IV_b.

Oxidarea aminelor IV_a și IV_b cu Hg $(OCOCH_3)_2$ la enaminele corespunzătoare [9] și hidroliza acestora, duc cu randamente medii la 4-fenilbiciclo [3,2,1] octan-2-onele V_a și V_b. Acestea sînt substanțe diferite, ceea ce confirmă faptul că III_a și III_b diferă cel puțin prin configurația la C-4.

În spectrul R.M.N. al compusului V_b protonul de tip benzilic apare ca un semnal complex centrat la δ = 3,32 p.p.m. Acest proton este cuplat cu capul de punte H-5 ($J_{1,5}$ = 2,4 Hz) și cu protonii de la C-3 ($J_{\beta,4}$ = 7,7 Hz și $J_{\alpha,4}$ = 11 Hz).

Valorile constantelor de cuplaj corespund unei configurații β (axiale) a protonului H-4 și, deci, unei configurații α (ecuatoriale) a fenilului. În cetona V_a protonul benzilic H-4 este un multiplet cu δ = =3,44 p.p.m. Analiza de ordinul întîi a acestui multiplet duce la constantele de cuplaj $J_{4,5}$ = 4 Hz și $J_{3,4}$ = 2,4 și 8 Hz. Pe această bază se poate atribui fenilului în V_a și indirect în III_a configurația β.

O asemenea configurație implică poziția axială a grupei fenil, în cazul conformației scaun a ciclului de șase atomi. Prezența grupei carbonil la C-2 și repulsia 1,3-diaxială între fenil și H-8 pot avea drept consecință micșorarea diferenței de energie între forma scaun și forma baie, așa încît ultima să capete o pondere importantă în echilibrul conformațional. Din acest motiv nu se poate face o atribuire sigură a cuplajelor pentru protonii 3 α și 3 β, dar acest fapt nu are nici o consecință în ceea ce privește stabilirea configurației la C-4.

Configurația la C-2 în aminocetonele III (orientarea α sau β a restului de morfolină) poate fi apreciată pe baza reacțiilor de fragmentare heterolitică a sărurilor cuaternare de amoniu obținute prin cuaternizarea III_a și III_b cu CH_3I.

Este bine stabilit faptul că sărurile cuaternare de acest tip prin tratare cu baze puternice suferă o reacție de scindare a punții cu formare de acizi 5-cicloheptencarboxilici [1,10].

Se cunoaște, de asemenea, că această reacție decurge relativ ușor atunci cînd grupa amino este ecuatorială, deoarece numai această orientare permite (în conformația baie a ciclului) coplaneitatea atomilor N, C-2, C-1 și C-8 necesară unei fragmentări prin

mecanism sincron. Dintre cele două 2-morfolinobiciclo [3,3,1] nonan-9-one izomere, numai izomerul cu grupă amino ecuatorială suferă scindarea la acid 5-ciclooctencarboxilic [11].

Sărurile cuaternare VI_a și VI_b obținute din aminocetonele III cu iodură de metil se fragmentează cu KOH 40%, în condiții relativ blînde, la doi acizi 4-fenil-5-cicloheptencarboxilici izomeri VII_a și VII_b. Acest rezultat sugerează cu mare probabilitate configurația α a restului de morfolină în aminocetonele III_a și III_b. Această atribuire concordă cu cea bazată pe datele R.M.N. pentru compusul III_a și permite formularea structurilor spațiale ale amino-cetonelor III_a și III_b ca în figura 2.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1-(N-morfolino)ciclopentena [12]

Într-o instalație prevăzută cu cot Dean-Stark se introduc 168 g (2 moli) ciclopentanonă, 220 g (2,5 moli) morfolină, 400 ml toluen și 0,1 g acid *p*-toluensulfonic. Se încălzește la reflux timp de 6 ore, urmărindu-se mersul reacției prin volumul de apă separat. Se îndepărtează apoi toluenul și excesul de morfolină și se distilă fracționat enamina sub curent de azot.

Se obțin 223 g enamină. Randament = 73%.

p.f = 110—112°C, la 20 mm Hg (lit. 104—106°C la 12 mm Hg)
n_D^{20} = 1,5093 (lit. 1,5098)

2-(N-morfolino)-4-fenilbiciclo [3,2,1]octan-8-ona

La 198 g (1,29 moli) enamină proaspăt distilată în 300 ml benzen anhidru, se adaugă sub azot 166 g (1,25 moli) aldehidă cinamică în 200 ml benzen, în decurs de o oră. Are loc o reacție exotermă, iar amestecul de reacție se colorează în roșu-brun. Se lasă să stea încă 2 ore, apoi se încălzește la reflux timp de 4 ore. După îndepărtarea benzenului, reziduul se reia cu 1 l alcool izopropilic și se acidulează atent cu HCl 6N pînă la *p*H = 2,5—3. Prin ședere cîteva zile, precipită 90 g clorhidrați, care se filtrează. Din soluția-mumă se îndepărtează alcoolul izopropilic, și reziduul se dizolvă în apă la cald. Soluția apoasă se extrage repetat cu eter pentru îndepărtarea produșilor neutri. Din soluția apoasă precipită cu NaOH 40% 165 g amină brută. Randamentul este de 64%.

Fracțiunea de clorhidrați conține, în special, III_a, impurificat cu mici cantități de III_b. Baza liberă precipitată din soluția apoasă conține III_b alături de III_c și III_d.

Se poate înlocui în reacție benzenul cu alcool izopropilic, fără o modificare substanțială a randamentului.

Alcoolul etilic este mai puțin indicat, deoarece clorhidrații III_a și III_b au solubilități apropiate în acest solvent.

2-(N-morfolino)-4-fenilbiciclo [3,2,1] octanii IV_a și IV_b

43 (0,15 moli) III_a sau III_b în 250 ml dietilenglicol se tratează cu 30 g KOH și 25 ml hidrat de hidrazină 100%. Se încălzește o oră la 100°C, apoi la reflux, pînă nu se mai separă apă și încetează degajarea de azot. În final se încălzește 4 ore la 195°C. După răcire, se toarnă în 500 g apă cu gheață. Amina solidă se filtrează și se spală abundent cu apă.

Se recristalizează din alcool metilic. Randament = 80—95%.

IV_a p.t. = 54—55°C N% = 5,25 (calcul 5,17)
PICRAT p.t. = 207—208°C (MeOH)
$IV_a \cdot CH_3I$ p.t. = 218—219°C (MeOH-acetonă 1 : 5)
IV_b p.t. = 76—77°C N% = 5,22 (calculat 5,17)
PICRAT p.t. = 197—200° (MeOH)
$IV_b \cdot CH_3I$ p.t. = 226—228°C (MeOH-acetonă 1 : 5)

4-fenilbiciclo [3,2,1] octan-2-onele V_a și V_b

La 11 g (0,04 moli) IV_a sau IV_b în 300 ml acid acetic 10%, se adaugă 75 g Hg $(CH_3COO)_2$ și se încălzește cu agitare sub azot la 125—135°C, timp de 3 ore. După răcire, se adaugă 30 ml HCl concentrat și se agită încă 30 min. Cetona se scoate din amestec prin antrenare cu vapori. Purificarea se face prin recristalizare din pentan sau prin trecerea în semicarbazone, recristalizarea acestora și hidroliza cu acid oxalic, urmată de antrenare cu vapori.

V_a Randament = 28% p.t. = 45—46°C
Oximă p.t. = 129—131°C (EtOH)
Semicarbazonă p.t. = 192—194°C (EtOH)
N% = 16,53 (calculat 16,33)
V_b Randament = 43% p.t. = 34—35°C
Oximă p.t. = 151—153°C (EtOH)
Semicarbazonă p.t. = 209—210°C (EtOH)
N% = 16,71

Sărurile cuaternare de amoniu VI_a și VI_b

15 g (0,053 moli) aminocetonă III_a sau III_b în 300 ml acetonă anhidră se tratează cu 21 g (0,15 moli) CH_3I la rece. Soluția omogenă astfel obținută se păstrează două zile la frigider, după care se concentrează la un volum de 100 ml. Sarea cuaternară se filtrează și se spală pe filtru cu acetonă-eter 1 : 3. Randamentul este cantitativ.

VI_a p.t. = 219—220°C
VI_b p.t. = 235—237°C

Bibliografie

1. Stork, G. și Landesman, K. H. În: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1956, p. 5129.
2. Lebel, N. A. și Spurlock, L. A. În: Tetrahedron **20**, 1964, p. 215.
3. Foote, C. S. și Woodward, R. B. În: Tetrahedron **20**, 1964, p. 687.
4. Poos, G. I. (Mc Neil Laboratoires Inc.) Patent S.U.A. 3108998, 29 oct. 1963.
5. Schut, R. N. Patent S.U.A. 3354161, 21 noiemb. 1967.
6. Jackman, L. M. și Sternhell, S. Application of N.M.R. — Spectroscopy in Org. Chemistry, 2-nd edition — 1969, Pergamon Press, p. 286—290.
7. Fodor, G. și Nador, K. În: J. Chem. Soc. **1953**, p. 721.
8. Huang-Minlon. În: J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1946, p. 2487.
9. Hartman, M. În: Z. Chem. **6**, 1966, p. 182.
10. Cope, A. C. și Woo, G. L. În: J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1963, p. 3601.
11. Dean, C. S., Dixon, J. R., Graham, S. H. și Lewis, D. O. În: J. Chem. Soc. (C) **1968**, p. 1491.
12. Birkoffer, L. și Barnikel, C. D. În: Chem. Ber. **1958**, 1996.

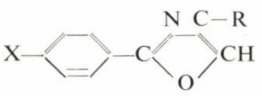
I. Simiti, Elena Chindriş şi I. Schwartz

CONTRIBUŢII LA STUDIUL UNOR HETEROCICLI. XXV

STUDIUL VITEZEI DE BROMURARE A 2-ARIL-4-R-OXAZOLI

Una dintre preocupările autorilor o constituie studiul comparativ al unor derivaţi tiazolici cu compuşi similari din seria oxazolului, în vederea stabilirii caracterului acestor nuclee.

Dat fiind faptul că într-o lucrare anterioară [1] a fost studiată viteza de bromurare a unor 2(*p*-X-fenil)-4-R-tiazoli, în lucrarea de faţă, autorii şi-au propus să studieze aceeaşi reacţie în seria 2(*p*-X-fenil)-4-R-oxazolului.



X = —CH_3, —H (I), —Br, —Cl
-*p*-NO_2, *m*-NO_2 (II)

I R = —CH_2Cl
II R = —CH_2OH

Deoarece prin bromurarea acestor derivaţi heterociclici, în ambele serii, se obţin compuşi bromuraţi în poziţia 5 a heterociclului respectiv [1,2] se va urmări reactivitatea comparativă a acestei poziţii, în funcţie de influenţa unor substituenţi donori şi acceptori de electroni din poziţia para a nucleului benzenic.

Metoda de lucru

Reacţia de bromurare s-a efectuat cu brom p.a. în acid acetic p.a., substanţele fiind dizolvate în acid acetic p.a.

Variaţia concentraţiei bromului s-a urmărit spectral, cu ajutorul spectrocolorimetrului „Spekol"-Zeiss-Jena, prevăzut cu dispozitivul EK_5, care permite termostatarea cuvei cu termostatul Höpller. S-a lucrat la lungimea de undă de 490 nm, cu o cuvă de 1 cm. După amestecarea celor două soluţii, prima citire de extincţie s-a putut face după 30 s. S-a luat temperatura soluţiei înainte şi după experienţă. S-a lucrat la temperatura de 25°C şi în toate cazurile variaţia temperaturii nu a depăşit ± 0,25°C.

Pentru a calcula concentraţiile molare de brom corespunzătoare, s-au dozat soluţii de brom de concentraţii molare diferite cu ajutorul soluţiei titrate de tiosulfat. S-a obţinut o curbă-etalon E/conc. mol.Br_2.

Rezultate obţinute

Constanta de viteză de bromurare s-a calculat cu ajutorul expresiei reacţiilor de ordinul II.

Un exemplu de calcul este dat în tabela 1. În toate celelalte cazuri calculul s-a făcut în mod similar.

Tabela 1

X = —H
R = —CH_2Cl

Nr. crt.	τ_{min}	(a − x) mol/l	(b − x) mol/l	K · 10^2 l/mol · min	$K_{med} \cdot 10^2$ l/mol. min.
1	0	$2{,}847 \cdot 10^{-2}$	$1{,}974 \cdot 10^{-2}$	—	
2	1	2,244	1,371	8,08	
3	2	1,897	1,024	7,91	
4	3	1,648	0,775	8,14	
5	4	1,485	0,612	8,18	
6	5	1,340	0,494	7,95	8,04
7	7	1,178	0,332	8,08	
8	10	1,049	0,203	8,09	
9	15	0,947	0,101	7,85	

Valorile constantelor vitezelor de reacţie pentru compuşii seriei I şi II, cît şi valorile constantelor de substituent σ — Hammett sînt date în tabela 2.

Tabela 2

X	I	II	σ
	K. 10^2l/mol. min.	K. 10^2l/mol. min.	constanta de substituient
— CH_3	11,4	17,1	—0,17
— H	8,04	—	0,00
— Br	6,21	8,66	+0,223
— Cl	6,20	8,71	+0,231
— m-NO_2	—	3,79	+0,71
— p-NO_2	1,05	1,52	+1,27

Dependenţa liniară a logaritmului constantelor de viteză în funcţie de σ este dată în figura 1.

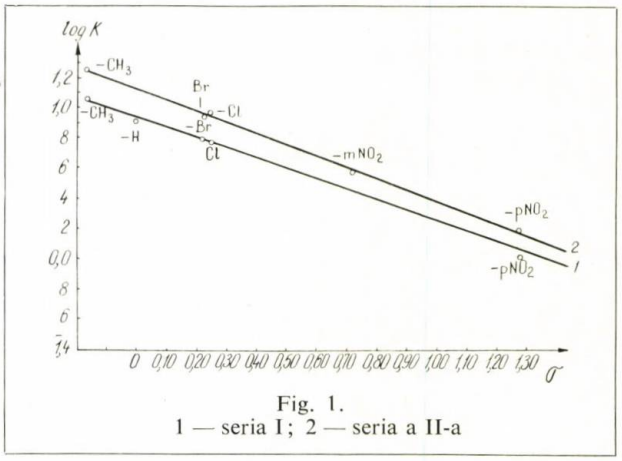


Fig. 1.
1 — seria I; 2 — seria a II-a

Prin metoda celor mai mici pătrate s-au calculat constantele de reacție.

ρ I = —0,691

ρ II = —0,750

Coeficienții „r" sînt: $r_I = r_{II} = 0{,}98$, ceea ce indică o corelare foarte bună [3].

Interpretarea rezultatelor

Din analiza rezultatelor prezentate în figura 1 se poate observa o aplicare satisfăcătoare a ecuației Hammett în seria studiată de autori, implicit a unei expresii analitice a transmiterii influenței substituentului *X* în centrul de reacție.

Din acest punct de vedere, se poate conchide că există o foarte mare asemănare între 2-*p*-X-fenil-4-R-tiazoli și 2-*p*-X-fenil-4-R-oxazoli.

De remarcat este faptul că valorile constantelor de viteză (tabela 2) în această serie sînt mai mari decît cele corespunzătoare seriei tiazolului [1], ceea ce înseamnă că în seria studiată de autori, poziția 5 a oxazolului manifestă o mai mare reactivitate în reacția de bromurare.

Pe de altă parte, comparînd valorile lui ρ în cele două serii, se observă că valorile lui ρ I oxazol și ρ II oxazol sînt mai mici decît în seria tiazolului.

Aceste constatări ar putea fi explicate prin caracterul mai π -excesiv al nucleului oxazolic în comparație cu cel tiazolic. La fel ca și în seria tiazolului, și în cazul oxazolului a fost necesară folosirea valorii $\sigma_{p\text{-}NO_2} = +1{,}27$, ceea ce indică o interacțiune directă între gruparea NO_2 și centrul de reacție.

Din compararea datelor celor două serii (I, II), în care substituentul (R) din poziția 4 a nucleului oxazolic este diferit, se poate constata că influența acestuia nu este indiferentă.

În concluzie, din studiul vitezei de bromurare în seria oxazolului și tiazolului, efectuat pe compuși cu substituenți identici, există asemănări calitative în ceea ce privește reacția de bromurare care decurge în ambele serii în poziția 5 a heterociclului, dar și deosebiri cantitative determinate, probabil, de caracterul diferit al nucleelor heteroaromatice și, implicit, de interacțiunea acestora cu arilul.

Bibliografie

1. Simiti, I., Farkaș, M. și Schwartz, I. În: Stud. Univ. Babeș Bolyai, Series Chem. fasc. 2, 1971, p. 141.
2. Simiti, I. și Chindriș, E. În: Arch Pharm, 1971, sub tipar.
3. Farcașiu, D. În: Stud. Cercet. Chim. **14**, 1966, p. 37.

◇ ◇ ◇ RECENZIE ◇ ◇ ◇

J. TÖLGYESSY, T. BRAUN ȘI M. KYRS: Isotope dilution analysis. **Analiză prin diluție izotopică.** Akadémiai kiadó, Budapest, 1972, 190 p.

Lucrarea este prima monografie în domeniul analizei prin diluție izotopică. Conține șase capitole mari.

Capitolul I (principii, tipuri și teoria analizei prin diluția izotopică) expune probleme generale, clasificarea, tipurile, precizia, exactitatea, sensibilitatea, avantajele, neajunsurile, precum și tendințele metodei de analiză prin diluție izotopică. **Capitolul II** (tehnică experimentală, separare și determinare de masă) se ocupă cu reactivii și trasorii, cu separarea componentelor prin diferite metode (precipitare, schimbători de ioni, cromatografie pe hîrtie, extracție lichid-lichid, distilare, absorbție), precum și cu determinarea substanțelor separate prin metoda gravimetrică, volumetrică, flamfotometrică, fluorometrică, radiometrică. **Capitolul III** (aplicații organice) conține, sub formă de tabele, determinarea unor elemente, a unor amestecuri de elemente cu metoda diluției izotopice, precum și a ionilor SO_4^{2-}, CO_3^{2-}. **Capitolul IV** (aplicații în chimie organică și biochimie) se ocupă cu determinarea alcoolilor eterilor, acizilor carboxilici, proteinelor, aminoacizilor, stereoizilor, penicilinei, insecticidelor, cofeinei. **Capitolul V** (analiza prin diluție izotopică cu izotopi stabili) expune metodele pentru determinarea compoziției izotopice, principiile și tehnica de lucru, precum și aplicații practice în chimia anorganică, organică, determinarea vîrstei a unor roci geologice. **Capitolul VI** (aplicații speciale ale diluție izotopice) expune determinarea unor volume (apă în organismul uman, lichidul extracelular etc.) și a unor constante (de solubilitate, de disociere, de viteză de reacție, de activitate specifică etc.), precum și determinarea vitezei de curgere a unor lichide.

Cartea conține o bibliografie foarte bogată la sfîrșitul fiecărui capitol, precum și numeroase figuri.

Din lucrare se desprind două aspecte: proporția bine aleasă între diferite capitole, tratate pe baza celor mai noi cunoștințe, precum și aplicațiile concrete în fiecare ramură din acest domeniu.

Lucrarea poate fi folosită nu numai de radiochimiști, dar și de chimiști analiști, cercetători din laboratoarele uzinale, de biochimiști, biologi, geologi etc.

A. Nicolescu, M. Gruia, M. Ionescu şi I. Melichian

Influenţa factorilor care determină variaţia rezistenţei mecanice a suportului alumină de temperatura înaltă*

O dată cu intensificarea proceselor catalitice se impune elaborarea unor tehnologii raţionale de preparare a catalizatorilor solizi. În acest scop, este necesară cunoaşterea influenţei diverşilor factori asupra activităţii, selectivităţii şi rezistenţei mecanice a acestora.

O îmbinare optimă a caracteristicilor fizico-chimice şi mecanice pentru obţinerea catalizatorului dorit necesită concepţii fundamentate teoretic şi confirmate experimental, privind regulile şi mecanismul de formare şi de distrugere a solidelor poroase.

Teoria fizico-chimică a rezistenţei corpurilor poroase disperse [1] încearcă să conducă la stabilirea unor reguli, care să lege rezistenţa corpului cu porozitatea lui şi cu distribuţia porilor după dimensiuni. Specificul corpurilor poroase fin dispersate, în raport cu rezistenţa lor, se manifestă în următoarele trăsături fundamentale [2]:

1. Rezistenţa corpului solid fin dispersat va fi proporţională cu numărul de contacte pe unitatea de secţiune a acestora şi cu rezistenţa medie a contactului individual.

2. Numărul de contacte este determinat de dimensiunea particulelor (în cazul general de compoziţia granulometrică) şi de modul de împachetare a lor, adică, de structura secundară, care este legată direct de porozitate şi de repartiţia porilor după dimensiuni. În consecinţă, cu cît există o împachetare mai compactă la o porozitate mai mare, cu atît vor exista mai multe contacte pe unitatea de secţiune.

3. Porii mari micşorează numărul de contacte într-o anumită secţiune de contact şi, în acelaşi timp, ei ascund pericolul de a concentra tensiunile interne acumulate pe parcursul elaborării corpului poros; în acest mod micşorîndu-se extrem de mult rezistenţa mecanică.

4. Ca şi la corpurile compacte, corpurile poroase sînt caracterizate printr-o anumită repartiţie a tensiunilor interne macroscopice şi microscopice, care depinde de modul de preparare.

Aceste tensiuni interne latente pot să se manifeste fie în stadiile intermediare de prelucrare, fie în stadiul final, în procesul de exploatare, micşorînd rezistenţa mecanică.

5. Pe lîngă numărul de contacte, o caracteristică la fel de importantă este rezistenţa contactului individual. Aceasta poate varia în limite mari, iar ca extreme se pot considera: a) *contactele de coagulare*, în care particulele sînt separate prin straturi extrem de subţiri de fază lichidă şi unde există posibilitatea ca aceste contacte reversibil să se distrugă şi să se refacă, condiţionînd în felul acesta proprietăţile tixotrope ale corpului şi b) *contactele de cristalizare* care sînt rigide, există în fază solidă şi a căror distrugere este în esenţă ireversibilă.

Aceste contacte punctiforme (este vorba de micimea lor în comparaţie cu dimensiunea particulelor) au o arie oarecare b^2, ce poate varia de la unităţi de Å^2, pînă la sute şi mii de Å^2. Dacă se admite că structura este fără defecte, atunci valorile pentru contactele de coagulare sînt de ordinul a 10^{-6}—10^{-5} dyne, iar pentru contactele de cristalizare valorile cresc începînd de la 10^{-4} dyne spre valori mai mari.

Pentru claritatea noţiunilor din domeniul rezistenţei mecanice, s-a propus un model de corp poros [1], care cuprinde un interval larg de porozităţi — în limitele porozităţii catalizatorilor reali — şi care permite elaborarea unor calcule ale rezistenţei mecanice. Pe baza acestui model, se poate calcula rezistenţa mecanică a corpului poros după relaţia dată de Rebinder şi colaboratorii [1]:

$$P_m \approx 10^{10} \cdot p_1 \cdot \frac{1}{d^2} \cdot \left(\frac{\alpha}{n}\right)^2 ; \text{ kg/m}^2$$

unde:

d este diametrul mediu al porilor, Å;

p_1 — rezistenţa contactului individual, *dyne*;

n — un parametru structural.

Neimark şi colaboratorii [3] au aplicat modelul şi metodologia lui Rebinder la analiza caracteristicilor mecanice ale unei serii de probe de silicageluri fasonate sub formă de bile.

Măsurătorile de rezistenţă s-au făcut prin zdrobirea granulelor sferice, deoarece se cunoaşte că rezistenţa, determinată printr-o astfel de metodă la corpurile elastico-casante, are sensul unei rezistenţe la rupere. Ei au constatat o descreştere considerabilă a rezistenţei mecanice, cu creşterea volumului total de pori.

Dzisko şi colaboratorii [4] au studiat posibilitatea de a imprima unor silicageluri o rezistenţă mecanică crescută. Examinînd influenţa umidităţii hidrogelurilor asupra formării structurii poroase şi a rezistenţei silicagelului, au constatat că, o dată cu descreşterea umidităţii hidrogelului, volumul şi dimensiunea porilor se micşorează, iar rezistenţa mecanică creşte.

* Lucrarea a fost prezentată la al II-lea Simpozion de cataliză, Sinaia, 4—6 noiembrie 1971.

Această creștere a rezistenței silicagelului odată cu descreșterea umidității pastei, autorii o interpretează ca fiind condiționată de mărirea numărului de contacte, care este ilustrată în figura 1.

Pentru cazul studiat de autori, s-a calculat rezistența contactului individual ca fiind aproximativ egală cu 5.10^{-4} dyne.

Dependența rezistenței mecanice a silicagelului de temperatura de calcinare este ilustrată în figura 2.

Creșterea rezistenței la calcinare a silicagelului este condiționată de mărirea rezistenței contactelor dintre particule, care se realizează atît prin eliminarea tensiunilor interne, cît și prin sinterizarea particulelor mici în agregate mai mari, cu o arie a contactului mai mare.

Într-un studiu asupra rezistenței mecanice a pulberilor de alumină pastilate, Y a m a d a y a și colaboratorii [5] constată că influența majoră asupra rezistenței mecanice a pastilelor revine condițiilor de preparare a materialelor inițiale. Dintre acestea, importante se dovedesc a fi, în special, conținutul de apă, dimensiunea particulelor, cît și temperatura de calcinare.

D z i s k o și colaboratorii [6] studiază influența macroporilor asupra rezistenței mecanice a probelor de hidroxid și oxid de aluminiu, cît și acțiunea acidului azotic, de eliminare a acestor macropori. De asemenea, autorii demonstrează că influența temperaturii de uscare și de calcinare asupra rezistenței mecanice este mică. O calcinare îndelungată este însoțită întotdeauna de o comprimare oarecare a structurii poroase.

Dependența rezistenței la uzură a probelor de oxid de aluminiu în funcție de raza predominantă a macroporilor este ilustrată în figura 3.

Din această figură se vede că probele care posedă o rază a porilor mai mică de 1 000 Å prezintă rezistențe mari, independent de modul de preparare.

Una dintre căile principale de a mări rezistența corpurilor poroase [7] constă în a mări dispersia particulelor sau în a introduce o fracțiune fin dispersată, de obicei de aceeași compoziție cu materialul la care aceasta se adaugă. Pe această cale, se produce o „încleiere" a particulelor mari cu gel de aceeași compoziție. Prin aceasta, se realizează o creștere a numărului de contacte pe unitatea de secțiune, și, întrucît particulele mai mici care vin în contact în timpul tratamentului termic sinterizează după o arie relativ mai mare, decît particulele mai mari, se realizează o rezistență mai mare a contactului individual. Există un raport optim între faza fin dispersată și materialul de bază.

Reiese că obținerea unor rezistențe mecanice crescute ale catalizatorilor se poate realiza prin mărirea numărului de contacte între particule, adică prin micșorarea volumului și razei porilor, și anume, a macroporilor, și, de asemenea, prin mărirea rezistenței contactelor dintre particule, adică prin creșterea ariei contactului.

Pentru aceasta, în lucrările noastre am ales o variantă a metodei de „încleiere" a particulelor care altfel nu sudează, cu ajutorul unui liant gelificat de aceeași compoziție chimică.

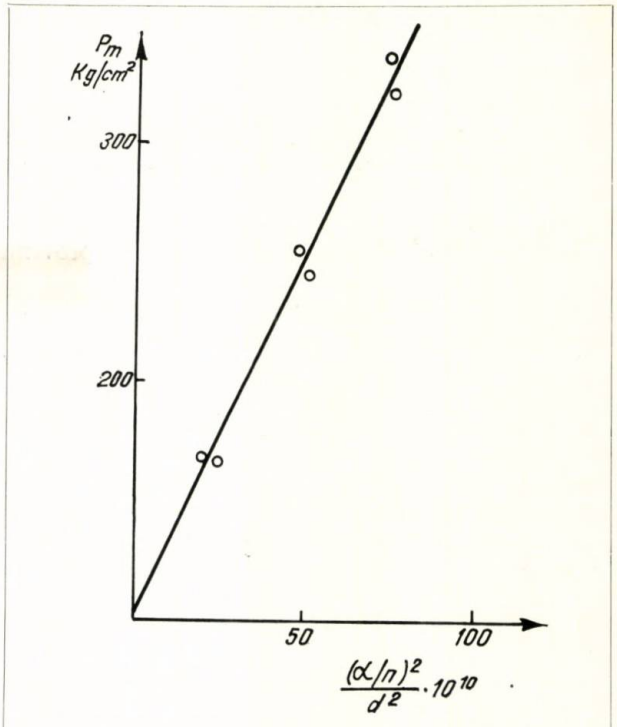


Fig. 1. Dependența dintre rezistența silicagelului și numărul de contacte.

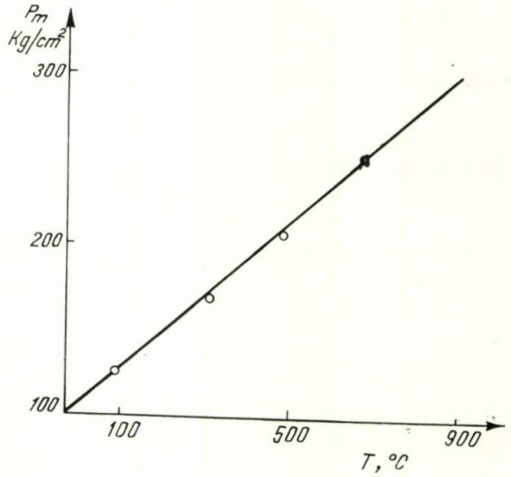


Fig. 2. Dependența rezistenței silicagelului de temperatura de calcinare.

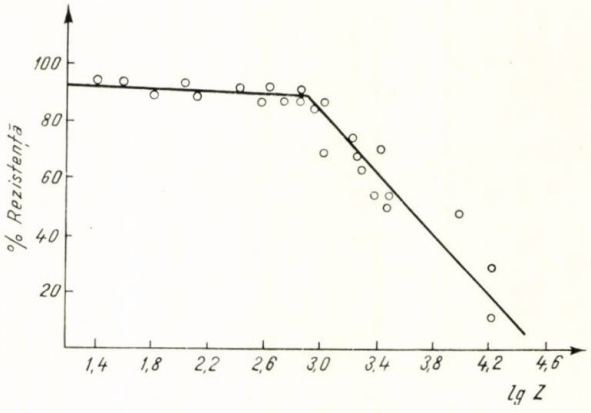


Fig. 3. Dependența rezistenței la uzură a probelor de oxid de aluminiu în funcție de raza predominantă a macroporilor.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

În scopul folosirii ca suport pentru catalizatori a unei alumine industriale de temperatură înaltă, sînt necesare o serie de operaţiuni tehnologice prin care aceasta poate fi prelucrată sub formă de extrudate sau tablete, cu care ocazie suprafaţa ei se şi activează pentru cataliză.

Alumina industrială studiată de noi a provenit din calcinarea hidrargilitei la temperatură peste 1000°C; ea este formată dintr-un amestec de faze alfa şi teta, în care faza alfa predomină.

Principalele caracteristici ale acestei alumine sînt date în tabela nr. 1.

Tabela 1

CARACTERISTICILE ALUMINEI DE TEMPERATURĂ ÎNALTĂ PROVENITĂ DIN HIDRARGILITĂ

Caracteristicile aluminei de temperatură înaltă	
Faza de tranziţie	$\alpha + \theta$ (predomină α)
Sistemul de cristalizare	hexagonal
Mărimea cristalitului	5 μ
Suprafaţa specifică	1,2 m^2/g
Volumul total de pori	0,320 cm^3/g
Volumul de micropori	nu prezintă micropori
Raza corespunzătoare maximă de pori	20.000 Å
Raza medie a porilor	5.160 Å
Densitatea reală	4,01 g/cm^3
Densitatea aparentă	1,76 g/cm^3

Pentru realizarea sudării particulelor, în mod obişnuit, se folosesc tratamente care produc peptizarea unui strat de pe suprafaţa cristalelor prin intermediul căruia se formează punctele de joncţiune dintre particule.

Unul dintre tratamentele clasice constă în peptizarea cu acid azotic. Alumina industrială studiată, tratată cu o gamă largă de concentraţii de acid azotic, nu a prezentat proprietatea de a peptiza un strat de pe suprafaţa sa, şi din această cauză nu a putut fi fasonată prin extrudere.

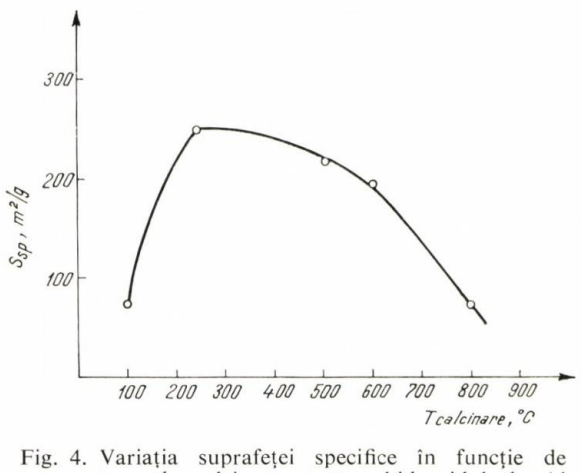


Fig. 4. Variaţia suprafeţei specifice în funcţie de temperatura de calcinare, pentru hidroxidul de Al (tip boemitic), preparat din aluminat de Na.

De aceea, a fost necesar să se utilizeze o altă metodă, şi anume: folosirea unui liant, care prin peptizare formează o masă ce îmbracă particulele de alumină industrială, în felul acesta, realizîndu-se scheletul necesar care să-i confere o rezistenţă mecanică bună.

Din literatura de specialitate, se cunoaşte că fiecare tip de hidroxid de aluminiu reacţionează diferit faţă de acidul azotic ca agent peptizant, şi anume: structura boemitică peptizează mult mai uşor faţă de hidroxidul, care posedă o structură baeritică [6].

În lucrarea de faţă autorii şi-au propus să utilizeze ca liant hidroxidul de aluminiu. În acest scop, au încercat următorii hidroxizi:

1) hidroxid de aluminiu, tip hidrargilită;
2) hidroxid de aluminiu, tip boemitic;
3) hidroxid de aluminiu, tip baeritic (obţinut din azotat de Al);
4) hidroxid de aluminiu, (obţinut dintr-o sare bazică de Al).

Din încercările efectuate cu hidroxizii amintiţi, numai hidroxidul de aluminiu de tip boemitic a prezentat proprietatea de liere a aluminei de temperatură înaltă.

Hidroxidul de aluminiu de tip boemitic s-a obţinut prin precipitarea aluminatului de sodiu cu acid azotic, la un $pH = 8$, după o metodă similară cu cea pentru precipitarea aluminatului de potasiu [8].

Pentru acest hidroxid s-a cercetat comportarea faţă de tratamentul termic.

În figura 4 este ilustrată variaţia suprafeţei specifice în funcţie de temperatura lui de calcinare. Se observă existenţa unui maxim al suprafeţei specifice, la temperatura la care are loc transformarea hidroxidului. Ordonarea acestuia într-o fază eta (600°C) se produce cu o scădere a suprafeţei specifice. O dată cu creşterea în continuare a temperaturii, suprafaţa specifică diminuează simţitor, datorită atît sinterizării, cît şi transformărilor de fază ce se produc.

Aceste rezultate au indicat că este necesar să se folosească hidroxidul pretratat la acea temperatură, la care dezvoltarea suprafeţei a depăşit valoarea maximă, deoarece, în caz contrar, după procesul de peptizare-liere tratamentul termic aplicat ar duce la apariţia defectelor de împachetare, prin eliminarea masivă a hidroxililor structurali, ceea ce se va resimţi în rezistenţa mecanică a probelor obţinute.

O altă condiţie de care a trebuit să se ţină cont a fost uşurinţa de peptizare, care scade pe măsură ce tratamentul termic avansează.

Din motivele enunţate, s-a ales ca liant al aluminei de temperatură înaltă hidroxidul de aluminiu pretratat la 240°C.

Pentru stabilirea compoziţiei amestecului necesar în vederea obţinerii unei paste extrudabile, care după tratamentele ulterioare să conducă la un suport cu rezistenţă mecanică satisfăcătoare, s-a studiat rolul aluminei-liant şi al acidului azotic în dezvoltarea suprafeţei specifice. Extrudatele obţinute au fost tratate termic timp de 12 ore, pînă la temperatura finală de 800°C.

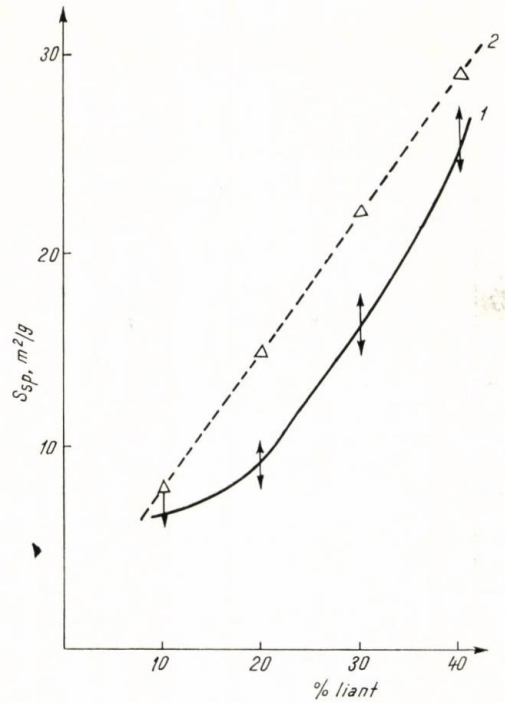


Fig. 5. Contribuția aluminei din liant, la crearea suprafeței specifice:
1 — variația S_{sp} a probelor obținute în laborator; *2* — variația S_{sp} calculată, admițînd că este un proces aditiv.

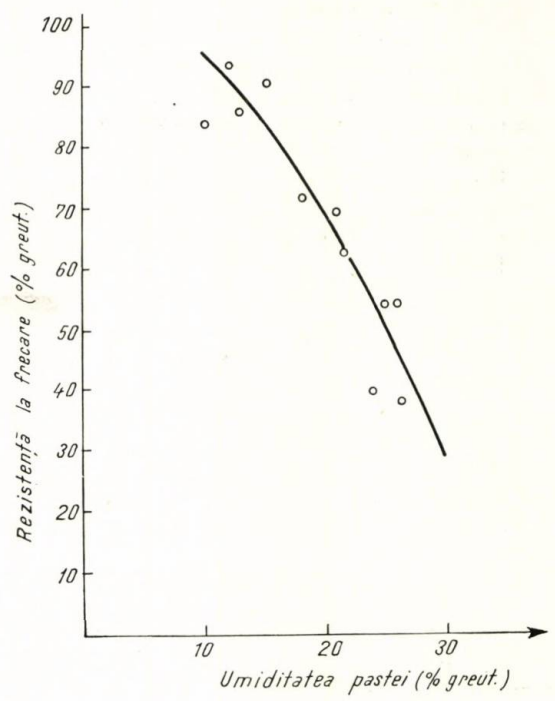


Fig. 7. Variația rezistenței mecanice a extrudatelor în funcție de umiditatea pastei folosite la extrudere.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Studiul întreprins a permis să fie urmărită influența diferiților factori ce intervin în proces, asupra caracteristicilor fizico-texturale și a rezistenței materialului final.

Astfel, contribuția aluminei formate din liant, la crearea suprafeței specifice este ilustrată în figura 5.

Se observă că suprafața specifică este determinată de concentrația liantului din amestec. Curba *1* reprezintă variația suprafeței specifice a probelor obținute în laborator, iar curba *2* reprezintă creșterea calculată a suprafeței, dacă acest proces ar fi aditiv. Se constată o abatere negativă, ceea ce înseamnă că o parte din suprafață este utilizată tocmai pentru formarea punților de joncțiune, al căror număr și arie vor determina rezistența mecanică a suportului.

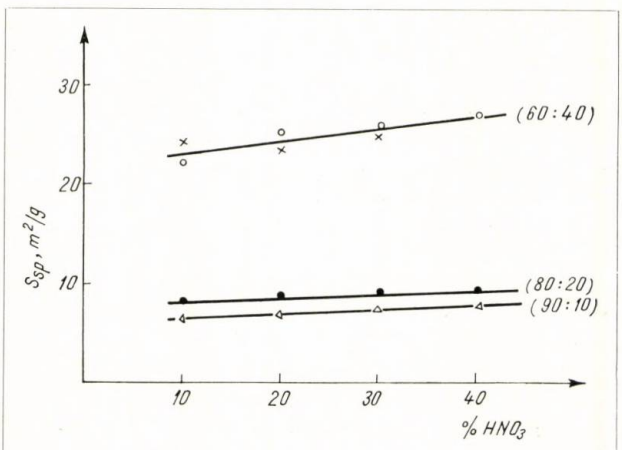


Fig. 6. Variația suprafeței specifice, în funcție de concentrația soluției de HNO_3, pentru diferite amestecuri de alumină de temperatură înaltă — alumină-liant.

Contribuția la creșterea suprafeței specifice a azotatului de aluminiu eventual format în timpul peptizării este ilustrată în figura 6, din care rezultă că, indiferent de concentrația acidului azotic folosit, variația care însoțește dezvoltarea suprafeței este neesențială. Cele trei drepte corespund unor amestecuri de alumină de temperatură înaltă: alumină-liant, în proporțiile indicate pe grafic.

Se remarcă astfel că suprafața specifică maximă, deci amestecul optim, apare pentru proporția de 60% alumină de temperatură înaltă: 40% alumină-liant.

Se poate, deci, afirma că suprafața specifică se dezvoltă în principal ca urmare a transformării liantului peptizat.

O dată cu stabilirea unor reguli care dau posibilitatea de a se obține o suprafață dorită pentru suportul de care avem nevoie, în continuare s-au studiat factorii care afectează rezistența mecanică a extrudatelor.

Umiditatea pastei pentru extrudere este un factor determinant al rezistenței mecanice. Acest lucru reiese evident din figura 7, în care se vede că rezistența mecanică scade drastic, pe măsură ce umiditatea pastei crește.

Pentru a stabili factorul care contribuie la scăderea rezistenței mecanice, s-a analizat variația suprafeței specifice și a volumului de macropori în funcție de umiditatea pastei (fig. 8).

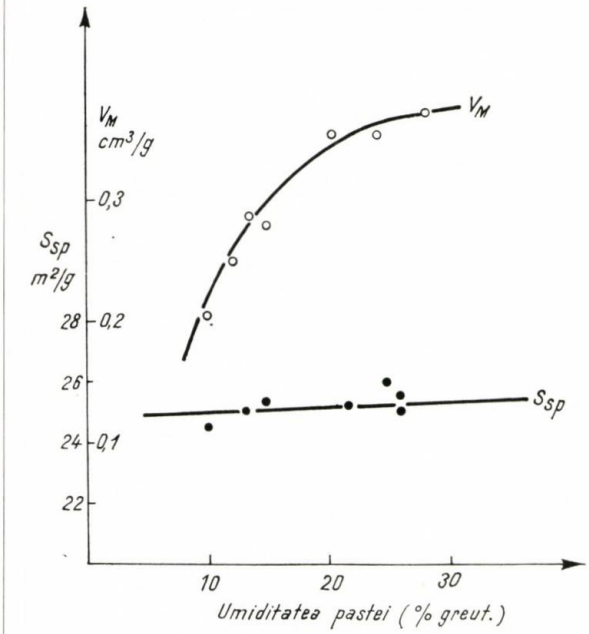


Fig. 8. Variația volumului de macropori și a suprafeței specifice a extrudatelor, în funcție de umiditatea pastei folosite la extrudere.

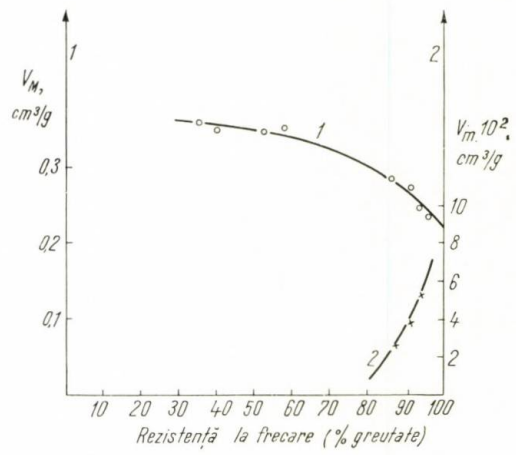


Fig. 9. Variația volumului de macropori *(1)* și a celui de micropori *(2)*, în raport cu rezistența extrudatelor.

Se constată că, în limita erorilor experimentale, umiditatea pastei nu afectează suprafața specifică, în schimb, însă, se obține o variație importantă a volumului de macropori, și anume o creștere a acestuia, o dată cu creșterea umidității pastei, adică apa care pleacă din sistem creează golurile ce formează macroporii respectivi.

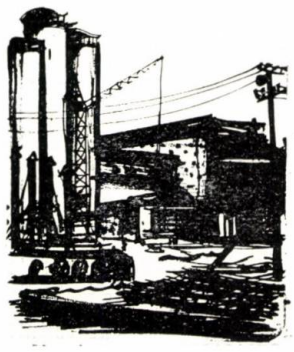
Contribuția macroporilor la micșorarea rezistenței mecanice a suportului rezultat este ilustrată în figura 9.

Pe măsură ce volumul de macropori scade, rezistența mecanică crește. Microporii indică formarea unui număr mai mare de contacte între particule, ceea ce, după cum știm, duce la creșterea rezistenței mecanice, fapt confirmat și de curba *2* din figura 9.

În concluzie, printr-o analiză judicioasă a factorilor care influențează procesul de fasonare a aluminei industriale de temperatură înaltă, se poate stabili o tehnologie de prelucrare pentru obținerea unui suport cu o suprafață specifică prestabilită și cu o rezistență mecanică superioară.

Bibliografie

1. Rebinder, P. A., Sciuchin, E. D. și Margolis, L. J. În: D.A.N. U.R.S.S., **154**, nr. 3, 1964, p. 695.
2. Sciuchin, E. D. În: Kinetika i Kataliz, **6**, nr. 4, 1965, p. 641.
3. Certov, V. M., Djambaeva, D. B. și Neimark, I. E. În: Coll. J., **27**, 1965, p. 279.
4. Dzisko, V. A., Tarasova, D. V. și Vișneacova, G. P. În: Kinetika i Kataliz, **8**, nr. 1, 1967, p. 193.
5. Yamadaya, S., Oba, M., Hasegaeva, T., Ogawa, K. și Kotera, Y. În: J. Catalysis, **19**, nr. 3, 1970, p. 264.
6. Dzisko, V. A., Vinnicova, T. S., Kefeli, L. M. și Rijak, I. A. În: Kinetika i Kataliz, **7**, nr. 5, 1966, p. 859.
7. Sciuchin, E. D. și Kontorovici, S. I. În: Kinetika i Kataliz, **9**, nr. 5, 1968, p. 1133.
8. Beneș, L., Stoica, L., Nicolescu, A., Gruia, M. și Dardan, M. În: Rev. Roumaine Physique, **11**, nr. 6, 1966, p. 393.



Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait și V. Alexandrescu

COMPORTAREA PRINCIPALILOR COMPONENȚI AI SINTERULUI NEFELINIC LA LEȘIERE

Sinterul obținut la sinterizarea șarjei de nefelină-calcar-sodă trebuie să prezinte o astfel de compoziție, încît la executarea operației de leșiere în condiții optime să se poată obține o extracție maximă a aluminei și a alcaliilor, cu o trecere minimă a impurităților în soluție. Este foarte important ca în timpul procesului de leșiere să nu apară fenomene de umflare a șlamurilor, datorită hidratării, iar nămolurile rezultate să se separe ușor și să aibă o compoziție corespunzătoare obținerii cementului Portland.

La leșiere se poate aprecia că cele mai importante reacții se desfășoară între constituenții principali ai sinterului (Na_2O, Al_2O_3, $K_2O \cdot Al_2O_3$, $Na_2O \cdot Fe_2O_3$, $K_2O \cdot Fe_2O_3$, $Na_2O \cdot SiO_2$, $K_2O \cdot SiO_2$, $Na_2O \cdot TiO_2$; $K_2O \cdot TiO_2 \cdot CaO \cdot Al_2O_3$; $5CaO_3Al_2O_3$; $CaO \cdot Fe_2O_3$; $2CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot Al_2O_3$; $CaO \cdot TiO_2$ etc.) și soluțiile alcaline. Procesele fizico-chimice care au loc au un caracter complex, deoarece, pe lîngă interacțiunea dintre soluții și componenții sinterului, se mai pot desfășura și reacțiile dintre acestea cu produsele rezultate, fapt care poate duce la apariția unor combinații ternare sau complexe care pot provoca, în anumite condiții, scăderea gradului de extracție a aluminei.

I. Comportarea compușilor din sistemul MeO — Al_2O_3

Dintre principalii componenți ai sinterului MeO — —Al_2O_3, aluminatul de sodiu sau de potasiu se dizolvă cu ușurință în apa caldă, în soluții de sodă sau aluminat:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 + \text{apă} \rightarrow 2NaAlO_2 + \text{apă} \quad (1)$$

$$K_2O \cdot Al_2O_3 + \text{apă} \rightarrow 2KAlO_2 + \text{apă} \quad (2)$$

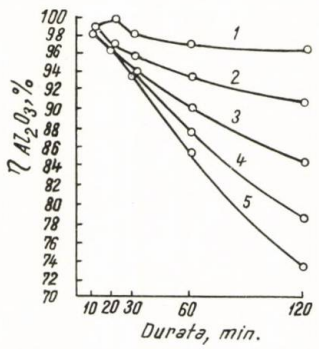


Fig. 1. Trecerea Al_2O_3 la leșierea sinterului în soluție cu adaos de sodă pentru leșiere:
1 — fără sodă; *2* — 20 g/l Na_2O_y; *3* — 40 g/l Na_2O_y; *4* — 60 g/l Na_2O_y; *5* — 100 g/l Na_2O_y.

Viteza de dizolvare a aluminaților de sodiu în apa caldă este foarte mare (fig. 1). Datele experimentale arată că la temperatura de 100°C, după 3 min, se obține o soluție care conține 100 g/l Al_2O_3 și un modul caustic $\alpha_k = 1{,}6$. Viteza de dizolvare a aluminatului de sodiu sau de potasiu scade pe măsura micșorării temperaturii soluțiilor alcaline — acești aluminați se dizolvă greu în apă rece.

Feriții de sodiu și de potasiu

În soluții, aceștia hidrolizează conform reacțiilor:

$$Na_2O \cdot Fe_2O_3 + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 2NaOH \quad (3)$$

$$K_2O \cdot Fe_2O_3 + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 2KOH \quad (4)$$

Viteza acestor reacții este cu atît mai mare, cu cît temperatura procesului de leșiere este mai ridicată; ea depinde de temperatura soluției, de concentrația în Na_2O și de dimensiunile particulelor de sinter (fig. 2). Sub acțiunea apei, acest proces se desfășoară mai energic decît în soluții de sodă sau aluminat.

Silicații de sodiu și de potasiu sînt solubili în apă și în soluții de hidroxid, iar în soluțiile de aluminat au o solubilitate limitată, formînd aluminosilicați care precipită. Dizolvarea silicatului de sodiu, în funcție de temperatură, se realizează cu precipitarea hidrosilicaților de tipul: $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$; $Na_2SiO_3 \cdot 8H_2O$; $Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$ și $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ (fig. 3). La temperaturi mai mari de 74°C, din soluție cristalizează silicatul nehidratat. Solubilitatea sa este maximă la 80°C și este egală cu 61,63%, iar la temperatura de 90°C coboară pînă la 48%. Lilev [1] afirmă că în soluțiile alcaline, obținute în urma dizolvării sinterului, silicea conținută se găsește în formă de aluminosilicat de sodiu (denumit permutit). Silicatul de sodiu apărut în sistem ca urmare a interacțiunii între 2CaO. SiO_2 și soluție reacționează cu ceilalți componenți formîndu-se $nNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$:

$$2(Na_2O \cdot SiO_2) + 2[(Na \cdot Al(OH)]_4 + nNaOH + H_2O \rightarrow \rightarrow nNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \quad (5)$$

care la rîndul său hidrolizează:

$$nNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + aq \rightleftarrows Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O + + (n-2)NaOH + aq.$$

În felul acesta, apare în sistem $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$, care practic nu este solubil. Gradul de hidroliză a aluminosilicatului de sodiu depinde de temperatură, de concentrația soluției, de durată și de alți factori. După o serie de lucrări [2, 3, 4] care au analizat prin metode moderne soluțiile de alumi-

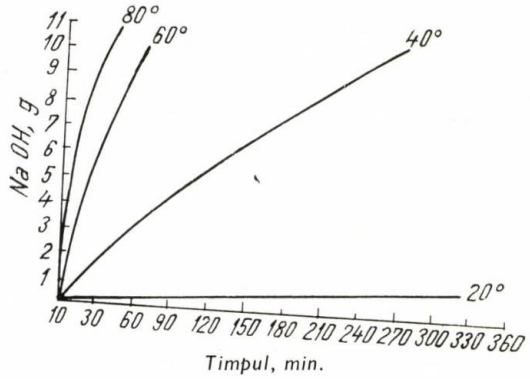


Fig. 2. Influența temperaturii și timpului asupra hidrolizei feritului de sodiu.

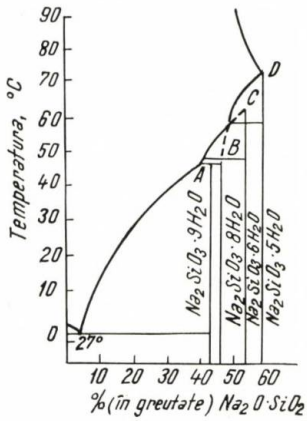


Fig. 3. Solubilitatea silicatului de sodiu în apă în funcție de temperatură.

nați rezultate în urma dizolvării sinterelor de nefelină, apare, evident, influența conținutului de alumină și silice. Aceste două combinații formează în soluții ioni complecși de tipuri analoge, care permit apariția unor ioni simpli, cum ar fi, de exemplu, cel de alumină hidratată.

Dintre cei cinci aluminați de calciu din sistemul CaO-Al_2O_3; ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $CaOAl_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $3CaO \cdot Al_2O_3$ și $CaO \cdot 6Al_2O_3$) în sinter, de obicei, sînt prezente numai două tipuri de combinații: $CaO \cdot Al_2O_3$ și $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. Toți aluminații de calciu au o mică solubilitate în apă; de exemplu, la dizolvarea $CaO \cdot Al_2O_3$, după o durată îndelungată, se obține o soluție cu concentrația de 1,41 g/l CaO, 2,5 g/l Al_2O_3, iar uneori, echilibrul se realizează la o concentrație de 0,3 g/l CaO și 0,4 g/l Al_2O_3, ca urmare a proceselor de cristalizare a compusului $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$, a formării gelului de $Al(OH)_3$ și $CaCO_3$ în urma contactului cu CO_2 din gaze. De asemenea, este probabilă descompunerea $CaO \cdot Al_2O_3$, formînd amestecul de $Al(OH)_3$ și $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$.

Aluminații de calciu pot hidroliza după următoarele reacții:

$$3(CaO \cdot Al_2O_3) + 12H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 4Al(OH)_3 \quad (6)$$

$$3(5CaO \cdot 3Al_2O_3) + 42H_2O = 5(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O) + 8Al(OH)_3 \quad (7)$$

Conform unor date din literatura de specialitate [4], mai pot să apară combinațiile $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5H_2O$, respectiv $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$.

Hidroliza aluminaților de calciu se desfășoară mult mai energic în soluțiile de sodă:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3Na_2CO_3 = 2Na \cdot AlO_2 + 3CaCO_3 + 4NaOH + 4H_2O \quad (8)$$

$$CaO \cdot Al_2O_3 + Na_2CO_3 + H_2O = CaCO_3 + 2Na \cdot AlO_2 + H_2O \quad (9)$$

$$CaO \cdot Al_2O_3 + 2Na(OH) = Ca(OH)_2 + 2Na \cdot AlO_2 \quad (10)$$

În funcție de solubilitatea și concentrația ionilor OH^- se poate desfășura și reacția:

$$2NaAlO_2 + 3Ca(OH)_2 + H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 2NaOH \quad (11)$$

Cercetările efectuate asupra stabilității aluminaților de calciu, la introducerea în soluție a aluminei, au arătat că $3CaO \cdot Al_2O_3$ se descompune mai repede în soluții de sodă sau NaOH, decît $CaO \cdot Al_2O_3$ sau $5CaO \cdot 3Al_2O_3$.

Deci, pentru o extracție completă a Al_2O_3 din aluminați de calciu, este necesar ca în soluție să se găsească cel puțin o moleculă de sodă pentru fiecare moleculă de Al_2O_3.

Feritul de calciu $CaO \cdot Fe_2O_3$ în apă, în soluții de sodă sau NaOH, aproape că nu se descompune, în schimb $2CaO \cdot Fe_2O_3$ hidrolizează. În urma acestui proces apar compușii: $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ sau $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$.

Silicatul de calciu se dizolvă slab în apă, însă în soluții de sodă sau NaOH se descompune conform reacțiilor:

$$2CaO \cdot SiO_2 + 2Na_2CO_3 + aq. = Na_2SiO_3 + 2NaOH + 2CaCO_3 + aq. \quad (12)$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + 2NaOH + aq. = 2Ca(OH)_2 + Na_2SiO_3 + aq. \quad (13)$$

Din datele obținute asupra vitezei acestor reacții se constată că dintr-o sută de grame de silicat, într-o soluție cu 100 g Na_2CO_3, se dizolvă 0,22 g/l SiO_2; în același timp (aproximativ 6 ore), în soluția de NaOH cu o concentrație de 10% se dizolvă 3,2 g/l SiO_2.

În soluția de aluminat, silicatul de calciu reacționează conform următoarelor reacții:

$$3(2CaO \cdot SiO_2) + 6NaAlO_2 + 15H_2O = 3Na_2SiO_3 + 2(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O) + 2Al(OH)_3 \quad (14)$$

$$2Na \cdot AlO_2 + 1{,}7Na_2SiO_3 + nH_2O = Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}7SiO_2 \cdot nH_2O + 4NaOH + [m-(n+2)]H_2O \quad (15)$$

$$2(2CaO \cdot SiO_2) + 4NaAlO_2 + mH_2O = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O + 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + [m-(n+2)]H_2O \quad (16)$$

Pe baza studierii chimismului leșierii sinterului de nefelină, rezultă că în soluție trece, în special, aluminatul de sodiu și o oarecare cantitate de silicat de sodiu. De asemenea, în soluție apare o cantitate anumită de hidroxid de sodiu liber, care a fost obținut în urma procesului de hidroliză a aluminatului de sodiu, a feritului de sodiu și a silicatului bicalcic, sub acțiunea acestora.

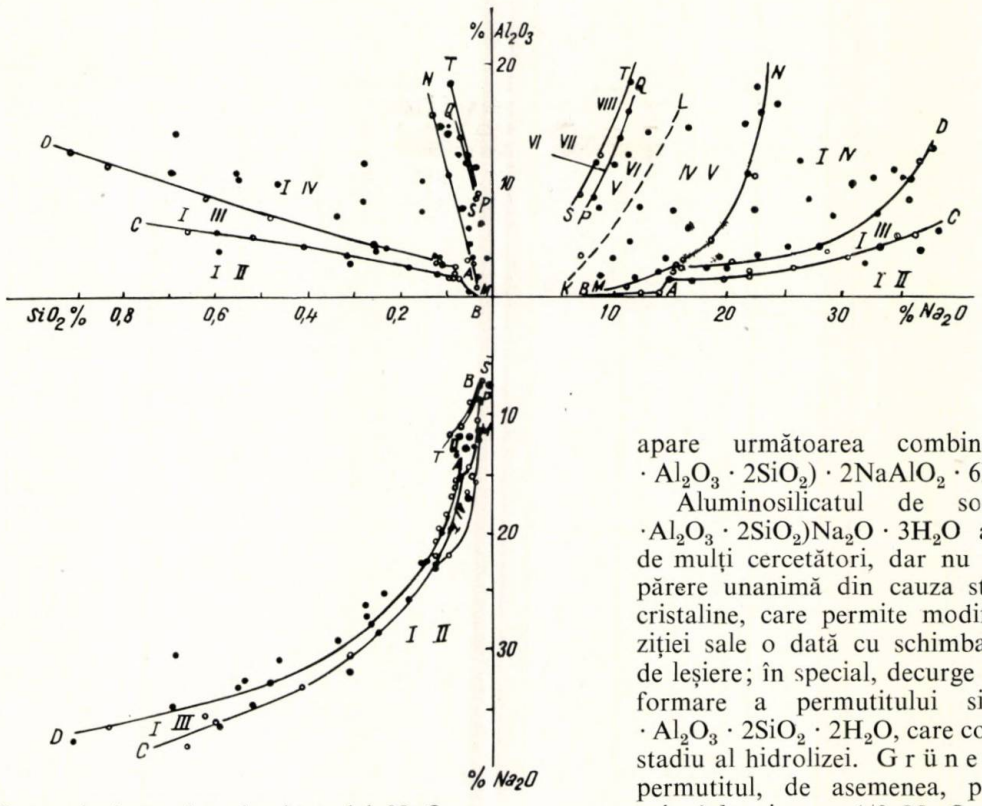


Fig. 4. Sectoarele izotermice ale sistemului Na_2O—Al_2O_3; CaO—SiO_2—H_2O la 250°C și raport $\frac{CaO}{SiO_2} = 1$

În reziduul obținut după lesierea sinterului, sînt prezenți următorii compuși: $2CaO \cdot SiO_2$; $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$; $CaCO_3$, Fe_2O_3, $Na_2O \cdot TiO_2$ și o cantitate mică de hidroxid de aluminiu.

II. Comportarea compușilor din sistemul complex $Al_2O_3-Na_2O-CaO-SiO_2-H_2O$

Pentru explicarea unor probleme teoretice și tehnologice legate de procesele care au loc în soluții, prezintă importanță studiul compoziției fazelor în sistemul Al_2O_3—Na_2O—CaO—SiO_2—H_2O, la diferite temperaturi. V i d r e v i c i [5], prin cercetările efectuate, a arătat că în sistemul cu cinci componenți în condiții de echilibru termodinamic pot exista următoarele combinații:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O \text{ și}$$
$$3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)\, Na_2O \cdot 3H_2O$$

Aluminosilicatul tricalcic se formează numai în sistemul cu cinci componenți, la o temperatură $> 170°C$, iar la o temperatură $> 100°C$ el se descompune ușor, cu formarea aluminosilicatului de sodiu și a carbonatului de calciu. Combinația $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)\, Na_2O \cdot 3H_2O$, este faza de echilibru atît în sistemul cu cinci componenți, cît și în sistemul cu patru componenți: Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Formarea ei se produce numai în soluții cu concentrații de $Na_2O > 15\%$ și cu $\alpha_k = 1{,}6$—$1{,}7$. În soluții cu concentrații mai mici, apare următoarea combinație: $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot 2NaAlO_2 \cdot 6H_2O$.

Aluminosilicatul de sodiu: $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)Na_2O \cdot 3H_2O$ a fost studiat de mulți cercetători, dar nu s-a ajuns la o părere unanimă din cauza structurii rețelei cristaline, care permite modificarea compoziției sale o dată cu schimbarea condițiilor de lesiere; în special, decurge ușor reacția de formare a permutitului simplu $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, care constituie primul stadiu al hidrolizei. G r ü n e r a arătat că permutitul, de asemenea, poate hidroliza prin înlocuirea a 1/3 Na_2O de către apă. Pe baza acestor date se emite părerea că formula permutitului simplu trebuie triplată și reprezentată sub forma $[Al_6Si_6H_{12}O_{30}]^{Na_4}_{Na_2}$, iar cînd este hidrolizat formula sa devine $[Al_6Si_6H_{12}O_{30}]^{Na_4}_{H_2}$.

Dacă permutitul complex se supune spălării, se realizează al doilea stadiu al hidrolizei, obținîndu-se aluminosilicatul de forma: $0{,}65Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Pe baza cercetărilor făcute s-a construit o diagramă (fig. 4) a sectoarelor izotermice ale sistemului: Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—CaO—H_2O, la un raport molar

$$\frac{CaO}{SiO_2} = 1.$$

Cîmpul diagramei este despărțit în diferite domenii în care cristalizează cîte două faze solide. Fazele de echilibru sînt următoarele: I — $Ca(OH)_2$; II — $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$; III — (4—8) $Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 2CaO$ (6—7) H_2O; IV — $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)Na_2O \cdot 3H_2O$; V — $3CAO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$; VI — β-$3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot 2NaAlO_2 \cdot 6H_2O$; VII — $4CaO - 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O$; VIII — AlOOH; IX — $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 1{,}5H_2O$

În sistemul Na_2O—Al_2O_3—CaO—SiO_2—H_2O, o solubilitate mărită prezintă Na_2O și Al_2O_3. Solubilitatea Al_2O_3 în sistemul cu cinci componenți este ceva mai mare decît în sistemul Na_2O—Al_2O_3—H_2O.

Solubilitatea SiO_2 este redusă, ca fiind determinată de solubilitatea silicatului, iar în acele domenii ale sistemului, unde drept faze de echilibru sînt considerate fazele III și IV, concentrația de echilibru a SiO_2 este determinată de solubilitatea aluminosilicatului de sodiu.

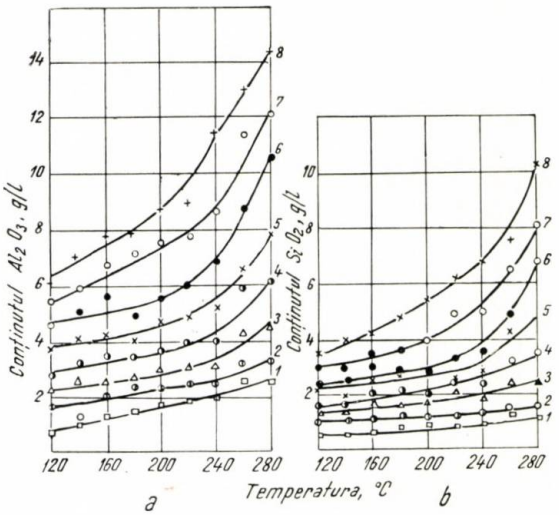


Fig. 5 a. Izotermele de dizolvare a hidroalumosilicatului de sodiu:
a — pentru Al_2O_3; *b* — pentru SiO_2;
Concentrația Na_2O în soluția cercetată, g/l; *1* — 50; *2* — 100; *3* — 150; *4* — 200; *5* — 250; *6* — 300; *7* — 350; *8* — 400.

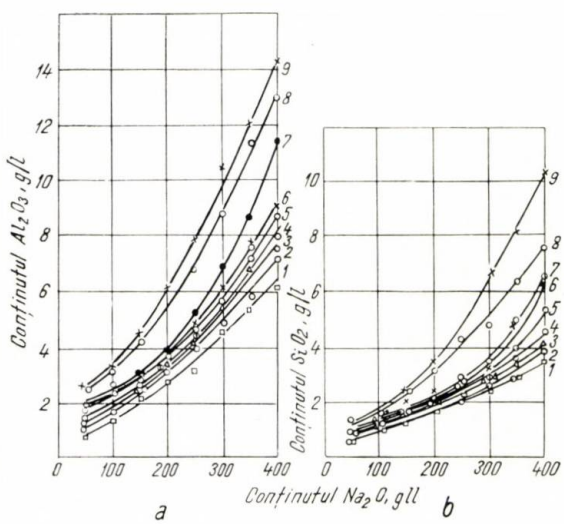


Fig. 5 b. Izotermele de dizolvare a hidroalumosilicatului de sodiu:
a — pentru Al_2O_3; *b* — pentru SiO_2.
Temperatura, °C: *1* — 120; *2* — 140; *3* — 160; *4* — 180; *5* — 200; *6* — 220; *7* — 240; *8* — 260; *9* — 280.

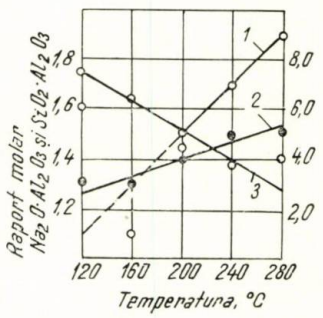


Fig. 6. Schimbarea compoziției fazei solide la lesierea hidroalumosilicatului de sodiu în soluție de sodă caustică:
Raport molar: *1* — Na_2O: Al_2O_3; *2* — Si_2O: Al_2O_3; *3* — H_2O: Al_2O_3.

Toate fazele de echilibru (fazele solide) ale sistemului se pot împărți în două grupe, în funcție de CaO: combinații care conțin CaO și combinații fără CaO. Ca urmare a solubilității sale mici, aproape tot CaO intră în compoziția fazelor solide, formînd combinații cu componenții sistemului.

La concentrații mici ale Al_2O_3 în sistem, faza solidă conține: $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ și $Ca(OH)_2$. Oxidul de aluminiu este conținut numai în faza lichidă, indiferent de conținutul de CaO și SiO_2. Interacțiunea chimică între Al_2O_3, CaO și SiO_2 începe să se desfășoare pe măsura creșterii concentrației Al_2O_3 în sistem. Inițial, în unele părți ale sistemului, la concentrații de $Na_2O > 12\%$, se formează combinații de cinci componenți de compoziție variabilă (4—8) $Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 2CaO$ (6—7) H_2O; ulterior, Al_2O_3 reacționează numai cu SiO_2, cu formarea $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ $Na_2O \cdot 3H_2O$.

În partea stîngă a diagramei, $Ca(OH)_2$ rămîne nelegat numai în spațiul din colț, la concentrații joase de Al_2O_3. În toate celelalte părți, existența liberă a acestui component nu este posibilă. În sectorul $\frac{CaO}{SiO_2} = 1$, cristalizează aluminosilicatul tricalcic $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$ și aluminosilicatul de sodiu, iar în sectorul $\frac{CaO}{SiO_2} > 3$, fazele de echilibru sînt aluminosilicatul tricalcic și hidroaluminatul tricalcic $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Comportarea CaO în sistemul cu cinci componenți, pe măsura micșorării concentrației în Na_2O, este determinată de solubilitatea Al_2O_3.

Formarea unui anumit tip de complex cu nucleul de permutit depinde de compoziția mediului în care se produce reacția. În mediu de aluminat, în sistemul cu patru și cinci componenți, în domeniile cu concentrații mici de Na_2O la nucleul de permutit se unește aluminatul de sodiu, iar în domeniile cu concentrații mai mari de Na_2O se unește Na_2O, ca și cum ar exista un mediu alcalin pur.

Aluminosilicatul de sodiu și calciu (4—8) $Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 2CaO$ (6—7) H_2O este, de asemenea, o combinație din grupa permutitului și poate fi reprezentată sub forma:

$$3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)\, 2CaO \cdot SiO_2\, (1—5)\, Na_2O\, (6—7)\, H_2O$$

Din analiza fazelor solide, care apar în sistemul cu patru și cinci componenți, rezultă că hidrosilicatul de aluminiu—sodiu este o fază destul de frecventă.

III. Cinetica procesului de lesiere

În producția de alumină, prin procedeele alcaline umede, în unele operații se formează un reziduu de hidrosilicat de aluminiu și sodiu. În majoritatea cazurilor, apariția acestei combinații este nedorită, deoarece blochează o parte din alumină și creează dificultăți tehnologice. Studiul comportării și proprietăților acestei combinații constituie o problemă importantă din punct de vedere practic și teoretic. Din datele prezentate în literatură [7, 8] rezultă că cercetările au urmărit condițiile de dizolvare a hidro-

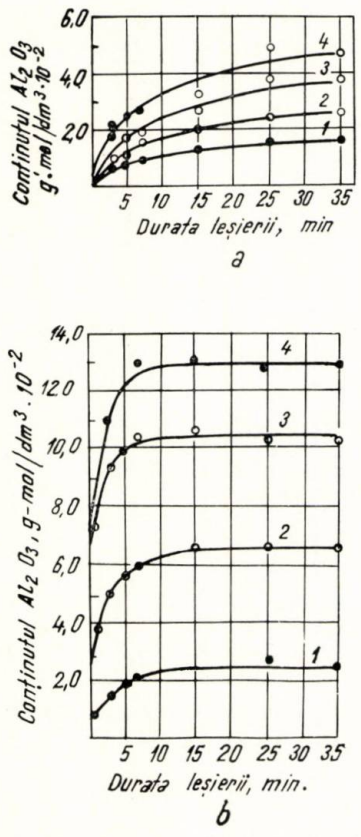


Fig. 7. Cinetica trecerii Al_2O_3 în soluție din hidroaluminosilicat de sodiu: Temperatura °C, *a* — 120; *b* — 280; Concentrația Na_2O g. mol/dm³; *1*—1,62; *2*—3,24; *3*—4,86; *4*—6,48.

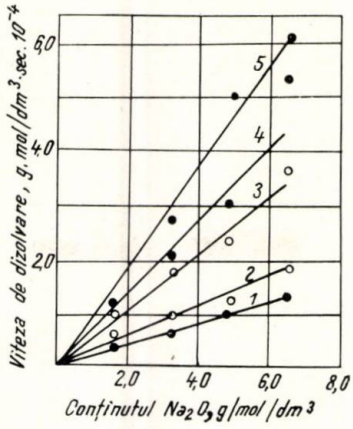


Fig. 8. Tendința vitezei de dizolvare a hidroaluminosilicatului de sodiu de concentrația soluției de NaOH. Temperatura °C: *1*—120; *2*—160; *3*—200; *4*—240; *5*—280.

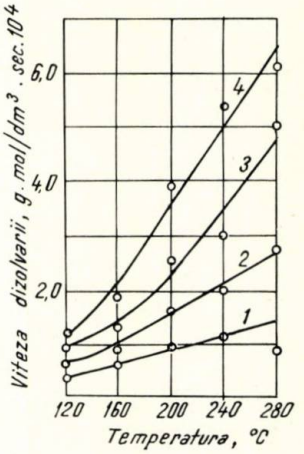


Fig. 9. Dependența vitezei de dizolvare a hidroaluminosilicatului de sodiu pentru Al_2O_3 în soluții de NaOH de temperatura procesului:
Concentrația Na_2O, g mol/dm³: *1*—1,62; *2*—3,24; *3*—4,85; *4*—6,48.

silicatului de Al și Na în soluții alcaline și în soluții de aluminat, determinîndu-se viteza de dizolvare și cinetica procesului.

În figura 5 (a, b) se arată influența concentrației Na_2O și a temperaturii asupra concentrației de echilibru a Al_2O_3 și SiO_2 în soluție. S-a stabilit că, o dată cu creșterea concentrației alcaliilor și temperaturii, solubilitatea hidrosilicatului de Na și Al crește. Influența concentrației alcaliilor asupra solubilității este mai mare la temperaturi ridicate. Compoziția de echilibru a hidrosilicatului de Na și Al nu depinde, la temperatura constantă, de concentrația alcaliilor în soluție. Cu creșterea temperaturii, compoziția de echilibru a hidrosilicatului de Na și Al variază substanțial; rapoartele molare $\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$ și $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ cresc, iar $\frac{H_2O}{Al_2O_3}$ scade (fig. 6).

S-a determinat viteza de dizolvare a hidrosilicatului de Al și Na în soluții alcaline de diferite concentrații: 1,62—6,48 g mol/l Na_2O și la diferite temperaturi: 120, 160, 240, 280°C [4].

În figura 7 (a, b) s-a prezentat variația conținutului de Al_2O_3 în soluții alcaline, în procesul dizolvării hidrosilicaluminatului de sodiu. Din diagramă rezultă că trecerea Al_2O_3 și SiO_2 în soluție decurge cel mai intens în primele minute, apoi viteza de dizolvare a hidrosilicatului de Al și Na scade, iar după 15—25 min de la începutul agitării se stabilește un echilibru. Transformarea unui hidrosilicat de Al și Na în altul complică mult calculul vitezei de dizolvare și al altor caracteristici ale procesului. Totuși, considerînd că faza solidă de echilibru apare în sistem cu oarecare întîrziere, se poate presupune că în primele minute se dizolvă hidrosilicatul de Al și Na inițial cercetat. Rezultă, din aceasta, că s-a făcut calculul vitezei de dizolvare numai pentru perioada inițială de dizolvare, care la curba cinetică din figura 8 are aspectul de linie dreaptă.

Dependența vitezei de dizolvare de temperatură, în limitele 120—180°C, se prezintă în figura 9. Acest tip de dependență (la creșterea temperaturii cu 1°C, creșterea vitezei de reacție este ~ 1—3%) este caracteristică pentru reacțiile eterogene ale căror viteze este determinată de difuziune la contactul dintre faze.

Datele experimentale care reflectă influența temperaturii asupra mărimii constantei aparente a vitezei de reacție au fost prelucrate prin metoda analizei regresive. Relațiile obținute sînt de forma:

pentru Al_2O_3 $y = (-4{,}332 \pm 0{,}02) - (0{,}844 \pm 0{,}073)\ x$ (17)

pentru SiO_2 $y = (-4{,}281 \pm 0{,}021) - (0{,}645 \pm 0{,}031)\ x$ (18)

unde: $y = \lg k$ și $x = 1/T\ 10^3$

Valorile (0,844 ± 0,073) și (0,645 ± 0,031) reprezintă tangentele unghiului de înclinare a dreptelor construite în aceste coordonate (fig. 10 a, b).

Pentru energia de activare aparentă au fost determinate, prin calcul, următoarele valori:

pentru Al_2O_3: $E_a \simeq 16{,}2 \pm 1{,}38$ kg/mol (3,86+0,33 Kcal/mol)

pentru SiO_2: $E_a = 12{,}35 \pm 1{,}55$ kg/mol (2,95±0,37 Kcal/mol)

Dependența între constanta aparentă a vitezei de reacție și temperatura procesului, pentru toți hidrosilicații de Al și Na (obținuți sintetic la diferite temperaturi), se poate exprima prin relația:

$$y = a + b\ (x - x) \quad (19)$$

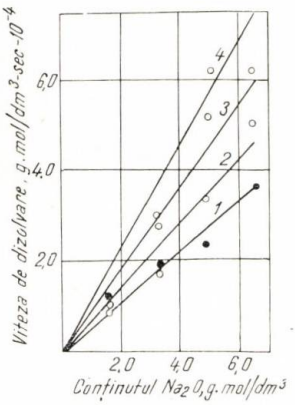


Fig. 10 a. Variația vitezei de dizolvare a hidroaluminosilicatului de sodiu în hidrozid de sodiu fără agitare (1,2) și la agitare cu 23 rot.min (3,4); 1,4 — pentru SiO_2; 2,3 pentru Al_2O_3

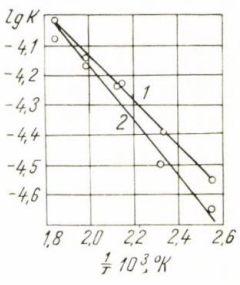


Fig. 10 b. Dependența constantei vitezei reacției de temperatură la dizolvarea hidroaluminosilicatului de sodiu în NaOH: 1—pentru SiO_2; 2 — pentru Al_2O_3.

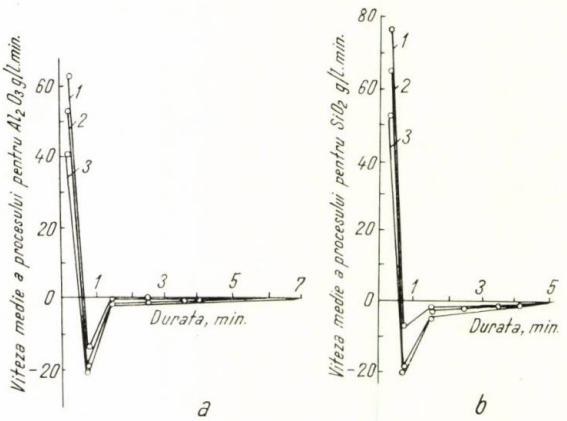


Fig. 11. Viteza reacțiunii formei instabile a hidroaluminosilicatului de sodiu considerată după variația conținutului de Al_2O_3 (a) și SiO_2 (b) cu soluțiile: *1* — alcaline 486 g/l Na_2O; *2* — aluminat 488 g/l Na_2O, α_k = 30,4; *3* — aluminat 510 g/l Na_2O, α = 13,1.

respectiv:

$$y = \lg K;\ x = 1/T\ 10^3$$

mărimile a și $\bar{x}$ corespund unor valori medii pentru y și x.

Pe baza studiului cinetic al reacției de formare a hidrosilicatului de Al și Na insolubil în soluții alcaline și soluții de aluminat, s-a stabilit că concentrația Al_2O_3 (fig. 10) nu influențează formarea hidrosilicatului de Al și Na insolubil în soluții alcaline sau de aluminat: în prima perioadă, concentrația SiO_2 și Al_2O_3 în soluții crește brusc, atingînd un maxim, iar apoi scade pînă la atingerea conținutului de echilibru pentru condițiile date. Cu cît este mai mare concentrația Al_2O_3 în soluția de aluminat (în condiții identice), cu atît este mai mic gradul de extragere în soluție a aluminei. Viteza procesului în primul moment este foarte mare (fig. 11), dar în continuare scade brusc, trecînd în domeniul valorilor negative, ca apoi să înceapă din nou să crească, atingînd în final valoarea zero.

Caracterul specific al acestor curbe cinetice se explică prin faptul că în sistem se petrec două procese opuse: dizolvarea reziduului și trecerea în faza solidă (desilicierea) a hidrosilicatului de Al și Na, diferit ca natură și compoziție de cel inițial. Pe curbele care reprezintă variația conținutului de silice în timp, ramura crescătoare corespunde perioadei dizolvării intense a reziduului, iar ramura descrescătoare perioadei desilicierii soluțiilor. Variația raportului molar $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ din soluție, în perioada inițială, indică faptul că procesul formării și depunerii hidrosilicatului de Al și Na de compoziție nouă decurge concomitent cu dizolvarea reziduului inițial. Suprapunerea vitezei celor două procese dă caracterul specific curbelor cinetice. Valoarea negativă a vitezei procesului arată că în momentul dat, determinant este procesul desilicierii soluției, adică trecerea aluminei și silicei în fază solidă sub formă de hidrosilicat de Al și Na.

Pentru descrierea cineticii procesului de descompunere a hidrosilicatului de Al și Na s-a stabilit următoarea relație [9]:

$$\alpha = 1 - \exp.\ (-k\ t)^n \qquad (20)$$

unde:

α este gradul de descompunere a hidrosilicatului de Al și Na;

k, n — coeficienții constanți;

t — durata de la începutul experienței.

Această relație poate fi prelucrată obținîndu-se sub următoarea formă:

$$\frac{\log k}{2{,}3} + n \log t = \log [-\log (1 - \alpha)] \qquad (21)$$

Relația se poate verifica pe cale experimentală, iar reprezentarea grafică a dependenței lui $\alpha = j$ (t) în coordonatele lg t și lg [— lg (1 — α)] indică o linie dreaptă.

Pe baza acestei relații și cu ajutorul microscopului electronic s-a stabilit mecanismul transformărilor de fază ale reziduurilor în procesul descompunerii silicoaluminatului de sodiu:

— recristalizarea hidrosilicatului de Al și Na inițial;

— dizolvarea acestuia în soluție de aluminat;

— desilicierea soluției cu ajutorul CaO cu formare de hidrosilicat de calciu.

Bibliografie

1. Lilev, I. S. și Dumskaia, A. F. I. În: Trudi Ak. Nauk. nr. 28, 1936, p. 207.
2. Brever, R. G., Barsotti, L. R. și Kelly, A. C. În: Extractive metallurge of Aluminium I, 1963, p. 133—156.
3. Seimija, S. În: Extractive metallurge of Aluminium I. 1963, p. 115 — 132.
4. Lainer, I. A. În: Producerea aluminei, Metallurghizdat, 1961.
5. Vidrevici, E. Z. și Guperin, El. În: J. Priklad. Himii 9, 1961, p. 1971.
6. Gevner, E. În: Z. anor. chim. 202, 1931, p. 371.
7. Barrer, R. și White, E. În: J. Chem. Soc. 1962, p. 1 556—1 571.
8. Mazel, V. A. În: Mecanismul procesului de leșiere a rocilor de aluminiu. Metallurghizdat, 1957, p. 170.
9. Dereviankin, V. A., Kravs, I. P. și Kuzneţov, S. I. În: Țvet. met 8, 1966, p. 67.

I. A. Atanasiu și M Bălescu-Neață

COMPORTAREA ELECTROZILOR DE GRAFIT ÎN REACȚIILE DE OXIDOREDUCERE

I. Oxidarea ionului arsenit

Folosirea electrozilor de grafit pentru studiul reacțiilor de oxido-reducere în medii apoase prezintă interes pentru acele sisteme a căror oxidare are loc înaintea degajării oxigenului, sau a căror reducere nu se suprapune peste reacția de degajare a hidrogenului. În studiul reacțiilor redox se folosesc, de regulă, electrozi inerți, cel mai adesea electrozi din grupa metalelor platinice [1—5]. Există, de asemenea, studii privind folosirea electrozilor pasivi pentru mediul de lucru; astfel, Makrides a studiat sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} pe electrozi de aliaj Fe-Cr, pe Ni, Fe și Ti în soluții de diferite *p*H-uri [6]; Vojnović și Sěpa au studiat sistemul $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ pe bronzuri de sodiu-tungsten [7], iar Homutov și Stamculov au experimentat un număr de 15 electrozi pentru studiul cinetic al electroreducerii acidului azotic [8].

Studiile privind folosirea grafitului ca electrod pentru sistemele redox sînt relativ puține. În acest sens se pot semnala lucrările lui Lerner și Anstin privind studiul sistemului Sn^{4+}/Sn^{2+} [9], ale lui Mașoveț și Egorov pentru studiul procesului anodic în soluții de acid azotic [10], ale lui Sharma și Dutt pentru sistemele Fe^{3+}/Fe^{2+}, MnO_4^-/MnO_4^{2-}, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN_6^{4-}$. Tl^{3+}/Tl^+[11]. De asemenea, pentru studiul sistemului $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ pe grafit se cunosc lucrările lui Regner și Balej [12] și ale lui Weininger [13].

Dificultatea probabilă pe care o prezintă folosirea grafitului ca electrod — în special pentru procesele anodice — o constituie faptul că acesta se poate distruge sub acțiunea oxigenului anodic ducînd la formare de bioxid de carbon, fapt care atrage după sine modificarea suprafeței electrodului în timpul lucrului și, deci, variația densității de curent aplicată electrodului.

Această lucrare prezintă cîteva studii efectuate pe electrod din grafit spectral, în cadrul procesului de oxidare electrochimică a ionului arsenit la arseniat, în mediu acid și slab alcalin, la diferite concentrații de arsenit. Procesul poate fi studiat fără dificultate, deoarece reacția de oxidare a ionului AsO_3^{3-} are loc pe grafit înaintea degajării oxigenului, ca de altfel și pe electrodul de Pt[14].

Metoda de lucru

Pentru studiul oxidării ionului AsO_3^{3-} la AsO_4^{3-} s-au folosit soluții de diferite concentrații în arsenit (de la 0,01 la 1,5 M) atît în mediu acid (H_2SO_4 1 M), cît și în mediu slab alcalin (KOH 0,1 M), conform tabelei 1.

Prepararea soluțiilor s-a realizat prin dizolvarea la cald a anhidridei arsenioase, As_2O_3, în apă bidistilată acidulată, respectiv alcalinizată.

S-au efectuat determinări cantitative privind procesul de oxidare a ionului AsO_3^{3-} la AsO_4^{3-}, prin urmărirea variației randamentului de curent în funcție de densitatea de curent pentru soluțiile date în tabela 1. În acest scop, electroliza s-a efectuat într-o celulă de sticlă în care spațiul anodic a fost separat de cel catodic printr-o diafragmă ceramică poroasă. Drept catolit s-a folosit fondul soluției de studiat (H_2SO_4 1 M, respectiv KOH 0,1 M), pentru a se evita reducerea la catod a ionului AsO_4^{3-}, cu formare de hidrogen arseniat. Catodul l-a constituit o plăcuță din Pt lucioasă fixată în sticlă, cu suprafața de 4 cm^2. Electrodul de lucru a constat dintr-o tijă de grafit spectral, cu suprafața geometrică totală de 9 cm^2, fixată într-un suport cilindric din teflon. Caracteristicile grafitului au fost: rezistivitatea specifică $\rho = 0{,}1\Omega$. cm și greutatea specifică $\gamma = 1{,}67$ g/cm^3. Contactul electric la electrod s-a realizat prin înșurubarea unui fir de Pt în tija de grafit. În timpul electrolizei, electrolitul a fost agitat cu ajutorul unui agitator magnetic.

Determinările au fost efectuate la temperatura camerei.

Din punct de vedere calitativ, procesul a fost studiat prin trasarea, pentru soluțiile din tabela 1, a curbelor de polarizare în regim potențiostatic, cu variația potențialului în trepte de 40 mV; citirea curentului s-a făcut după un minut de la fixarea potențialului. Măsurătorile s-au efectuat cu ajutorul unui potențiostat tip PS 2.

Pentru ridicarea curbelor curent-potențial s-a folosit o celulă din sticlă Jena, cu separarea spațiilor anodic și catodic, a cărei schiță este prezentată în [15]. Electrodul de lucru l-a constituit o tijă de grafit

Tabela 1

COMPOZIȚIILE SOLUȚIILOR FOLOSITE

Soluția nr.	Concentrația AsO_3^{3-}, M	Concentrația H_2SO_4, M	Concentrația KOH, M	*p*H
0	0,01	1	—	1,5
1	0,5	1	—	
2	1,0	1	—	
3	1,5	1	—	
4	0,5	—	0,1	9,2
5	1,0	—	0,1	
6	1,5	—	0,1	

spectral, fixată într-un suport cilindric din teflon [15], cu suprafața de lucru de 0,3 cm² (baza tijei). Contactul electric la electrodul de grafit s-a realizat cu ajutorul unui fir de Pt.

Suprafața de lucru a electrodului a fost lustruită cu hîrtie de șmirghel foarte fină (SP18); menținerea constantă a suprafeței în timpul ridicării curbelor curent-potențial a fost asigurată de faptul că procesul de oxidare a ionului AsO_3^{3-} are loc înaintea degajării oxigenului și, deci, a fost exclusă posibilitatea distrugerii electrodului sub acțiunea acestuia.

Pretratarea electrodului de grafit în vederea studierii procesului s-a realizat prin fierbere repetată în HCl concentrat pînă la completa decolorare a acestuia, urmată de fierbere repetată în apă bidistilată, pînă la completa dispariție a ionului Cl^-. Electrozii au fost păstrați în apă bidistilată. Trasarea fiecărei curbe de polarizare s-a realizat pe electrozi diferiți, pretratați însă în același mod; soluțiile au fost, de asemenea, schimbate la ridicarea fiecărei curbe.

Contraelectrodul l-a constituit o plăcuță de Pt lucioasă cu suprafața de 4 cm², fixată într-un tub de sticlă.

Înainte de trasarea curbelor curent-potențial, s-a barbotat prin celulă, timp de 3 ore, azot purificat. Purificarea azotului s-a realizat prin trecerea acestuia succesiv prin H_2SO_4 concentrat, NaOH granule, șpan de cupru încălzit la 450°C, silicagel, cărbune activ și vată de sticlă.

În timpul ridicării curbelor, barbotarea cu azot a fost întreruptă, iar soluția nu a fost agitată în alt mod.

Potențialele electrodului de grafit au fost măsurate în raport cu electrodul de calomel saturat (e.c.s.).

Temperatura de lucru a fost menținută în jurul valorii de 25 ± 1°C, cu ajutorul unui termostat.

Date experimentale

Studierea variației randamentului de oxidare anodică a ionului AsO_3^{3-} la AsO_4^{3-} în funcție de densitatea de curent anodică arată creșterea randamentului o dată cu creșterea densității de curent, pînă la o anumită valoare a acesteia (în funcție de soluția folosită), urmată de micșorarea sa. Tabela 2 prezintă randamentele de curent în funcție de densitatea anodică de curent și de compoziția soluției.

Tabela 2

VARIAȚIA RANDAMENTULUI CU DENSITATEA DE CURENT

Soluția nr. / Densitatea de curent A/dm²	0,1	0,2	0,4	0,8	1,2	1,8	2,0	2,4
1		82,5	84	85	60	40		
2	82	82	85	90	96	80	64	42
3			73	85	96	97	82	60
4		69	82	86	71	68	42	
5		72	80	86	90	85	76	61
6		68	73	75	81	92	83	65
Soluția nr. / Densitatea de curent × 10; A/dm²	0,1	0,2	0,4	0,8	1,2	1,8	2,0	2,4

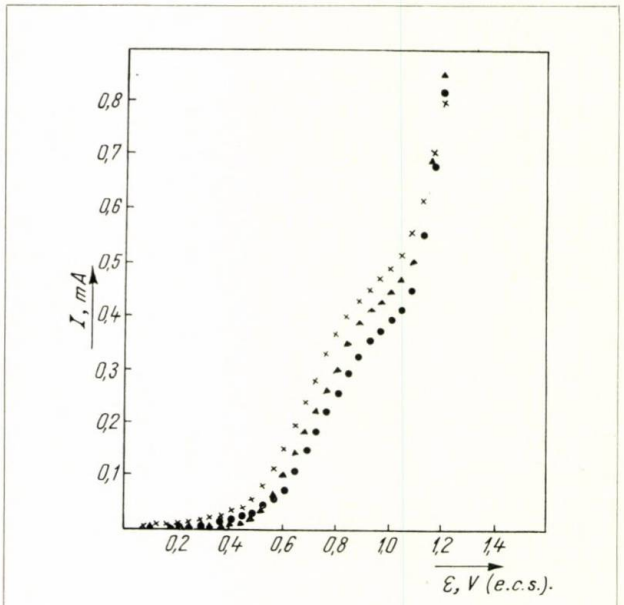


Fig. 1. Curbe curent-potențial pentru soluțiile slab alcaline:
Δ — 4; ● — 5; x — 6.

Pentru calculul randamentelor de curent s-a determinat concentrația ionului AsO_3^{3-} existent în soluție, înainte și după electroliză, folosind pentru aceasta metoda manganometrică indirectă. Variația observată poate fi explicată prin apariția, peste o anumită densitate de curent, a descărcării simultane a oxigenului.

Condițiile optime pentru oxidarea ionului AsO_3^{3-} pe grafit sînt diferite pentru soluțiile folosite, în funcție de concentrația în AsO_3^{3-} și, mai ales, în funcție de mediul în care se lucrează. Pentru soluțiile acide (H_2SO_4 1 M), densitatea de curent optimă este mult mai mare decît pentru cele slab alcaline (KOH 0,1 M), datorită conductibilității diferite a soluțiilor. În schimb, potențialele anodice la care se obțin randamente de curent maxime se mențin în intervalul 0,5 — 1,4 V (e.c.s.), indiferent de soluțiile folosite. Pentru soluțiile acide se observă că domeniul de potențiale favorabil procesului de oxidare a ionului AsO_3^{3-} este deplasat spre valori mai electropozitive (0,6 — 1,4 V), față de cel din mediul slab alcalin (0,5 — 1,0), unde există posibilitatea descărcării oxigenului la potențiale mai puțin electropozitive. Se știe că descărcarea oxigenului este facilitată de mărirea *p*H-ului soluției [16 — 17], fapt care explică de ce în soluțiile alcaline procesul de oxidare a arsenitului cu randamente optime este limitat la potențiale mai mici, comparativ cu soluțiile acide.

Reacția globală pentru procesul anodic de oxidare a ionului AsO_3^{3-} poate fi descrisă de ecuația:

$$AsO_3^{3-} + H_2O - 2\,\bar{e} \rightarrow AsO_4^{3-} + 2\,H^+ \quad (1)$$

sau, dacă se face analogie cu reacția care are loc pe anod de Pt [14]:

$$AsO_3^{3-} + C(O) \rightarrow AsO_4^{3-} + C \quad (2)$$

Procesul catodic îl constituie descărcarea hidrogenului, fie că este vorba de mediu acid (H_2SO_4 1 M), fie de mediu slab alcalin (KOH 0,1 M).

Studierea curbelor de polarizare redate în figurile 1 și 2 indică existența a două unde distincte, ceea ce arată existența a două procese diferite.

Se observă că înălțimea primei unde pentru soluțiile cu aceeași concentrație de fond este în funcție de concentrația ionului AsO_3^{3-}, deși datorită faptului că densitatea geometrică de curent nu este densitatea reală aplicată electrodului, nu există o proporționalitate directă între concentrația AsO_3^{3-} și înălțimea undei. Acest fapt arată că această primă undă corespunde etapei de oxidare a ionului arsenit la arseniat. Cea de-a doua undă corespunde procesului de degajare a oxigenului.

Spre deosebire de anodul de Pt, pe care oxidarea arsenitului este redată de existența unor maxime pe curbele curent-potențial [14], în cazul anodului de grafit, acest proces este însoțit doar de modificarea pantei curbelor. Din acest motiv se consideră, că pe grafit procesul este favorizat, nefiind nevoie, în acest caz, de o suprasaturare a electrodului cu oxigen (ca în cazul platinei), ci numai de adsorbția unui număr restrîns de atomi de oxigen, care să constituie elementul oxidant al arsenitului, conform ecuației (2).

Reprezentarea în coordonate Tafel, $\varepsilon - \lg I$,a curbelor de polarizare pentru procesul de oxidare a ionului arsenit (prima undă din curbele curent-potențial) duce la obținerea unei pante, $b = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta \lg I}$, în jurul valorii de 0,3 V (fig. 3). Calculul coeficientului de transfer, α, din aceste pante, pentru un număr de doi electroni transferați în proces, arată că procesul este ireversibil și, deci, că este însoțit de polarizație de transfer de sarcină, alături de cea de difuziune ($\alpha = 0{,}29$). Coeficientul de transfer se obține din raportul $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta \lg I} = \frac{2{,}3\,RT}{\alpha n F}$, în care toate mărimile au semnificațiile cunoscute.

Ireversibilitatea procesului este, de asemenea, susținută și de valorile produsului (α n), egal cu 0,6 valori calculate din pantele curbelor $\varepsilon - \lg \frac{I}{I_{max} - I}$ (fig. 4).

Concluzii

1. Oxidarea ionului AsO_3^{3-} la AsO_4^{3-} pe anod de grafit are loc prin participarea oxigenului adsorbit pe electrod, după reacția:

$$AsO_3^{3-} + C(O) \rightarrow AsO_4^{3-} + C$$

sau, mai general:

$$AsO_3^{3-} + H_2O - 2\,\bar{e} \rightarrow AsO_4^{3-} + 2\,H^+$$

fapt explicat de existența pe curbele curent-potențial a două unde caracteristice. Prima undă corespunde oxidării ionului arsenit, iar cea de-a doua degajării oxigenului.

2. Procesul de oxidare studiat este un proces ireversibil, fapt dovedit de valorile mici ale coeficientului de transfer, $\alpha = 0{,}29$, valori calculate din pantele curbelor semilogaritmice, $\varepsilon - \lg I$, pentru un număr de doi electroni transferați în proces.

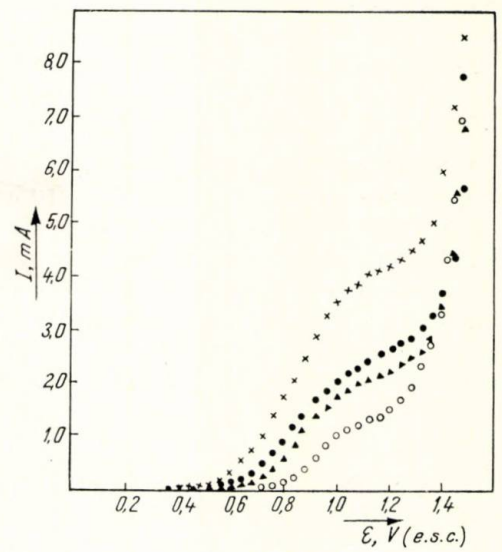


Fig. 2. Curbe curent-potențial pentru soluțiile acide: o – 0; ▲ – 1; ● – 2; x – 3.

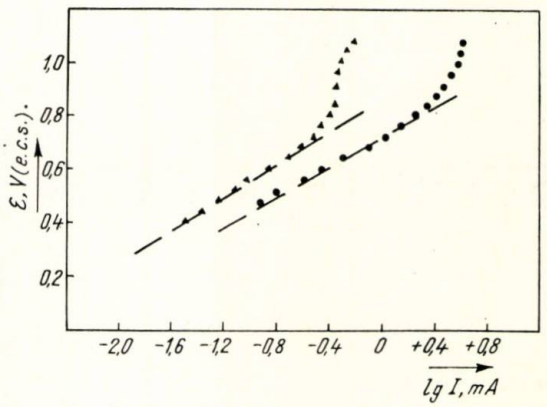


Fig. 3. Curbe semilogaritmice, $\varepsilon - \lg I$, pentru mediu: acid (● – 3) și slab alcalin (▲ – 6).

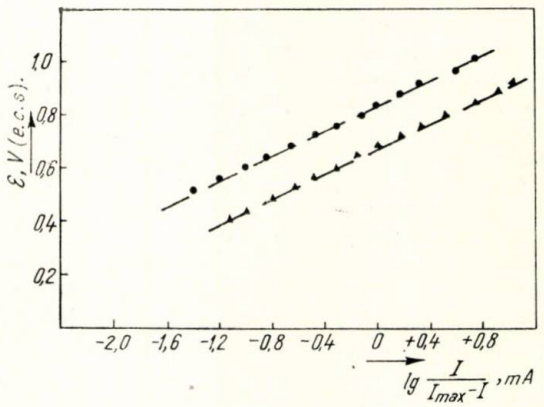


Fig. 4. Curbe în coordonate $\varepsilon - \lg \frac{I}{I_{max} - I}$ pentru mediu: acid (● – 3) și slab alcalin (▲ – 6).

Ireversibilitatea procesului este, de asemenea, susținută și de valoarea subunitară a produsului dintre coeficientul de transfer și numărul de electroni transferați în proces, $(\alpha\ n) = 0{,}6$, calculat din panta dreptelor $\varepsilon - \lg \frac{I}{I_{max} - I}$.

3. Randamentele de oxidare a ionului AsO_3^{3-} la AsO_4^{3-} cresc cu creșterea densității anodice de curent pînă la o limită a acesteia, după care scad. Intervalul optim al densității de curent depinde de concentrația soluției în AsO_3^{3-} și de concentrația fondului. Intervalului optim de densități de curent îi corespunde un interval de potențiale anodice diferit pentru soluțiile acide ($\varepsilon_a = 0{,}6$—$1{,}4$ V) și alcaline ($\varepsilon_a = 0{,}5$—$1{,}0$ V), raportat la electrodul de calomel saturat.

4. Procesul de oxidare a ionului AsO_3^{3-} la AsO_4^{3-} în mediu acid este deplasat spre valori mai electropozitive ale potențialului, față de același proces în mediu slab alcalin. Acest fapt este explicat de posibilitatea degajării oxigenului la potențiale mai electropozitive, în primul caz, datorită existenței unei supratensiuni mai mari la degajarea sa din soluții cu pH acid.

Bibliografie

1. Vetter, K. J. În: Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag. Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1961.
2. Sulghin, L. P. și Kozmin, I. A. În: J. Fiz. him., nr. 8, 1963, p. 1857.
3. Mirkin, V. A. și Kozlovski, M. T. În: J. Analit. Chem., nr. 6, 1962, p. 704.
4. Kravțov, V. I. și Simacov, B. V. În: Electrohimia, nr. 4, 1966, p. 704.
5. Haris, J. H. și Edgar, W. În: Can. J. Chem., nr. 12, 1970, p. 1394.
6. Makrides, A. C. În: J. Electrochem. Soc., nr. 4, 1964, p. 392 și 400.
7. Vojnovič, M. V. și Sěpa, D. B. În: J. Chem. Phys., nr. 12, 1969, p. 5344.
8. Homutov, N. E. și Stamculov, U. S. În: Electrohimia, nr. 3, 1971, p. 332.
9. Lerner, H. și Anstin, L. G. În: J. Electrochem. Soc., nr. 6, 1965, p. 636.
10. Mașoveț, V. P. și Egorov, J. M. În: Tr. Leningrad Tehn. Inst. im. Lensoveta, nr. 61, 1960, p. 88.
11. Sharma, L. R. și Jatinder, D. În: Indian J. Chem., nr. 2, 1970, p. 170.
12. Regner, A. și Balej, J. În: Coll. Czechoslov. Chem. Com. nr. 2, 1961, p. 234.
13. Weininger, J. L. În: J. Electrochem. Soc., nr. 11, 1960, p. 1480.
14. Zaharov, V. A. și Songhina, O. A. În: J. Fiz. him., nr. 3, 1964, p. 767.
15. Atanasiu, I. A. și Neață-Bălescu, M. În: Rev. Chimie nr. 3, 1972.
16. Bardina, N. G. și Cristalik, L. I. În Elektrohimia nr. 3, 1966, p. 334.
17. Cabanov, G. M. și Milova, N. G. În: Electrohimia nr. 6, 1970, p. 73.

□ □ □ □

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERILE INDUSTRIEI CHIMICE

INSTALAȚIE PENTRU PRODUCEREA TETRACLORETANULUI

La uzina chimică din cadrul Grupului industrial de petrochimie — Borzești, a intrat în funcțiune o instalație pentru producerea tetracloretanului, substanță necesară în fabricarea acidului monocloracetic, care prezintă un interes deosebit pentru sinteze organice. În aceeași uzină a fost pusă la punct o nouă tehnologie de fabricare a clorurii de aluminiu, catalizator solicitat în industria chimică. Realizarea acestui catalizator, prin noul procedeu de lucru, exclude noxele.

COMPRIMATE CU DESFACERE RAPIDĂ

La fabrica de medicamente „Tableta" din București a fost elaborat un procedeu pentru obținerea de comprimate cu desfacere rapidă și cu calități îmbunătățite din punctul de vedere al rezistenței mecanice. Procedeul conferă rezistență mecanică unor tablete care fiind friabile se sparg ușor în timpul manipulărilor. Invenția respectivă permite ca un comprimat cu greutatea de 0,540 g să se dezagregheze în 2—5 minute, cînd vine în contact cu apa sau lichidele gastrice. Invenția prezintă avantaje prin aceea că îmbunătățește rezistența mecanică a tabletelor, fără a mări timpul de dezagregare a acestora.

TEHNOLOGIE NOUĂ DE FABRICARE A CATALIZATORILOR

În instalația de catalizatori organici ai fabricii de butanol din cadrul Combinatului chimic-Craiova, s-a pus la punct o nouă tehnologie de producere a catalizatorului pentru sinteza monomerului.

Prin introducerea noii tehnologii, conducerea procesului este mult ușurată, iar timpul de fabricație s-a redus cu 50%. De asemenea s-au redus și consumurile specifice de utilități și materii prime, iar calitatea noului catalizator este mult superioară celui fabricat anterior.

NOI SORTIMENTE DE DETERGENȚI

În programul fabricii de detergenți din Timișoara, figurează în acest an asimilarea a șase sortimente noi de detergenți și șampoane în perniță. Din acestea, trei au fost realizate în primul trimestru al acestui an. În luna aprilie a fost produs un detergent cu spumare redusă sau reglabilă din care o parte a fost contractată la export. De altfel, în acest an aproximativ 40% din producția fabricii se exportă.

În afara detergenților aici se dezvoltă și fabricarea auxiliarilor pentru industria textilă și a pielăriei.

I. Galasiu

RANDAMENTUL DE CURENT LA ELECTROLIZA SĂRURILOR TOPITE

În ultimul timp, sărurile topite au devenit unul dintre domeniile cele mai importante de cercetare în chimia fizică datorită importantelor probleme teoretice și practice pe care le ridică studiul lor. Astfel, prin electroliza sărurilor topite se prepară metalele ușoare și rare. În ultimul timp, sărurile topite au început să fie utilizate în tehnica nucleară, ca material fisionabil, ca agenți de răcire în pile atomice și în unele procedee de obținere a izotopilor stabili pentru industria atomică, pentru cercetări în chimie și biologie. Reactoarele nucleare cu săruri topite au avantaje importante, față de cei cu combustibili solizi, deoarece mediul topit poate fi utilizat la circularea combustibilului asigurînd transferul de căldură și îndepărtarea produșilor de fisiune. De asemenea, aceste reactoare funcționează la presiunea atmosferică. Dezavantajul principal al lor este că sărurile topite sînt puternic corosive pentru diverse metale. Legat de aceasta, au început să se dezvolte noi domenii de cercetare, ca: solubilitatea metalelor în diferitele lor halogenuri, coroziunea metalelor în săruri topite, procesele care au loc la suprafața de contact dintre un metal și sarea sa topită sau un amestec de săruri topite.

Studiul sărurilor topite completează și contribuie la aprofundarea cunoștințelor asupra stării lichide. În afară de însemnătatea sa științifică, studiul sărurilor topite are o mare importanță practică. Baza științifică a electrometalurgiei metalelor ușoare și rare este chimia fizică a sărurilor topite. Este evident că pentru a se putea face electroliza sărurilor topite pentru prepararea metalelor este necesar să se cunoască în amănunțime procesele de transport în săruri topite (conductibilitate electrică și termică, viscozitate, difuziune, fenomenele care au loc la electrozi, diagramele de fază ale sistemelor de săruri topite.

Se știe că, în general, structura lichidelor este mult mai puțin cunoscută decît structura gazelor sau a solidelor. Sărurile topite constituie o clasă de lichide cu totul aparte, deoarece nu există decît la temperaturi ridicate și sînt singurele lichide formate numai din ioni pozitivi și negativi, fără a fi într-un mediu dielectric, așa cum este cazul în soluțiile apoase.

Cu toate că primele studii despre săruri topite au fost făcute de Faraday încă din 1833, și de atunci s-a acumulat un bogat material experimental, totuși acesta este încă insuficient pentru cunoașterea lor profundă sau pentru generalizări teoretice. Conductibilitatea electrică mare a lor, precum și alte fapte experimentale demonstrează caracterul predominant ionic al acestor lichide. Din această cauză, ele mai sînt numite și electroliți topiți sau lichide ionice.

Spre deosebire de soluții, la amestecurile de săruri topite cele două componente sînt considerate echivalente, și diferența dintre solvit și solvent dispare.

Cu toate că primele informații despre sărurile topite datează încă din prima jumătate a secolului trecut, din cauza dificultăților legate de tehnica temperaturilor înalte și de experimentarea într-un mediu extrem de corosiv, cercetarea lor nu a luat amploare în acea epocă. În ultimii douăzeci de ani s-a produs o cotitură în situația cercetării științifice în acest domeniu, datorită însemnătății teoretice și importanței practice pe care o prezintă studiul sărurilor topite. Progresul tehnic a făcut posibile perfecționarea și diversificarea metodelor experimentale din acest domeniu. Au fost inițiate lucrări teoretice pentru interpretarea proprietăților de echilibru și a fenomenelor cinetice în săruri topite. În ultimii ani a apărut și un important număr de lucrări de ansamblu conținînd studii și date din diferite domenii ale chimiei fizice a electroliților topiți [1—5].

Într-o serie de cazuri, electroliza sărurilor topite este însoțită de depunerea la electrozi a acelorași substanțe ca și în cazul electrolizei soluțiilor apoase respective. De aceea, nu există motive pentru a căuta o deosebire principială între procesele ce au loc la electroliza topiturilor și a soluțiilor apoase.

Ca și în cazul electrolizei soluțiilor apoase de electroliți, și la electroliza sărurilor topite se observă întotdeauna abateri aparente de la legea lui Faraday. Totuși, în cazul sărurilor topite, aceste abateri sînt mult mai pronunțate și se datoresc celor mai diferite cauze. Absența solventului, în sensul pe care acesta îl are pentru soluțiile apoase, este cauza anumitor particularități ale electrolizei topiturilor. Temperatura relativ înaltă la care are loc electroliza topiturilor accelerează substanțial toate procesele. Dacă, de exemplu, la electroliza soluțiilor apoase ale sărurilor, de obicei se poate neglija procesul de dizolvare a metalului ce se depune la catod, în cazul electrolizei sărurilor topite de multe ori acest proces de dizolvare va constitui caracteristica principală a electrolizei. Și în topituri, ca și în soluții apoase, se poate realiza, în unele cazuri, doar o reducere parțială a ionilor, obținînd produși intermediari.

Fenomenele de difuziune la electrozi în săruri topite se supun acelorași legități ca și în soluțiile apoase. La electroliza sărurilor topite trebuie să se aibă în vedere interacțiunea dintre produșii de electroliză și electrozi, interacțiune care de multe ori duce la formarea de noi substanțe sau aliaje.

În cazul cel mai simplu de electroliză, de exemplu a halogenurilor de argint topite, utilizînd electrozi inerți, se formează metal și halogen. Randamentul de curent se apropie de cel teoretic. Această electroliză nu se complică prin procese secundare specifice altor săruri.

La electroliza clorurii de plumb topite, un rol important îl joacă combinarea produselor de electroliză, cu formarea sării inițiale, din care cauză se observă o abatere aparentă de la legea lui Faraday. Plumbul se dizolvă foarte puțin în clorură de plumb topită, însă, datorită interacțiunii plumbului dizolvat cu clorul, se dizolvă o altă cantitate de plumb, și pierderile de curent devin substanțiale.

Pierderile de curent datorită reacțiilor chimice dintre produșii de electroliză depind, în principal, de solubilitatea metalului în sarea topită și de activitatea lui chimică. Metalele active, cum ar fi: sodiul, potasiul, litiul, calciul, pot fi obținute prin electroliza sărurilor lor topite doar cu randamente mici de curent.

La o electroliză efectuată într-un timp scurt a $CdCl_2$ sau $BiCl_3$, nu se poate obține metal, adică randamentul catodic de curent este nul. Pentru explicarea electrolizei acestor săruri topite, după D r o s s b a c h [6, 7] este necesar să se aibă în vedere echilibrul eterogen dintre metal și sarea topită. La începutul electrolizei $CdCl_2$, metalul ce se formează la catod se va dizolva în topitură. Numai după trecerea unei cantități apreciabile de curent, cînd topitura conține 25% cadmiu, apare o a doua fază lichidă, compusă în principal din cadmiu. Din acest moment, cantitatea de metal de la catod va crește continuu și electroliza va decurge în sensul obișnuit cu un anumit randament de curent.

La electroliza $BiCl_3$, la anod se degajă clor, dar la catod nu se formează metal, nici la o electroliză îndelungată. La începutul electrolizei, curentul se consumă pentru reducerea catodică a Bi^{3+} la Bi^{+}, iar BiCl format se dizolvă în $BiCl_3$. Întrucît solubilitatea BiCl în $BiCl_3$ este limitată, la un moment dat apare al doilea strat lichid, care conține BiCl în Bi. La continuarea electrolizei acest strat va crește continuu.

Uneori, metalul se depune la catod de la începutul electrolizei, în timp ce la anod nu se degajă de loc gaze. De exemplu, la electroliza topiturii de $SnCl_2$, în loc ca la anod să se degaje clor, $SnCl_2$ se oxidează la $SnCl_4$. Necesitatea de a avea în vedere echilibrul eterogen electrod-electrolit topit este foarte evidentă și în cazul electrolizei $TiCl_4$ dizolvată în alte săruri topite. Între titanul metalic, biclorura și triclorura de titan se stabilește un echilibru dependent de natura mediului topit [8].

Deci, randamentul de curent la electroliza sărurilor topite și a amestecurilor acestora oglindește multe procese ce au loc în electrolizor. Evident, randamentul de curent are sens numai raportat la un anumit produs al electrolizei. Astfel, există randamente de curent, anodice sau catodice. De obicei, randamentul anodic de curent este deosebit de cel catodic; totuși, dacă se reduc la minimum pierderile de produși de electroliză, atunci randamentele de curent catodic și anodic sînt practic identice, după cum a arătat D r o s s b a c h [9]. În condițiile de laborator, determinarea experimentală a randamentului de curent nu este o chestiune importantă. Dar, în condițiile electrolizei tehnice, această determinare este foarte dificilă, și pentru multe cazuri nu există încă o metodă satisfăcătoare.

Relația dintre cantitatea de electricitate și cantitatea de substanță depusă la electrozi formulată prin legea lui Faraday se respectă, de asemenea, și la electroliza sărurilor topite, dacă nu există fenomene secundare care să ducă la pierderi de produși de electroliză. Valabilitatea legii lui Faraday pentru electroliza sărurilor topite a fost dovedită prima dată de Lorenz, încă din 1905. După cum a arătat acest cercetător, la electroliza $AgNO_3$ dizolvat într-un amestec de $(Na\text{-}K)NO_3$ la 250°C cantitatea de argint depusă într-un coulumbmetru legat în serie este egală cu cantitatea de argint depusă la catod cu o precizie de 0,005%, adică depunerea argintului din topitură respectă foarte strict legea lui Faraday.

Pierderile de curent la electroliza sărurilor topite pot fi împărțite în trei categorii: unele care se datorează reacțiilor secundare de la catod, altele, reacțiilor secundare de la anod, iar altele reacțiilor din interiorul electrolitului. În condiții practice există întotdeauna o combinare a diferitelor tipuri de pierderi.

Pierderile de curent constau în următoarele:

1. *Pierderi mecanice de substanțe ce se formează la electrozi.*

2. *Evaporarea metalelor de pe catod.* De exemplu, la electroliza topiturilor de NaCl, sodiul ce se depune la catod are o tensiune de vapori ridicată, care duce la evaporarea metalului (deoarece temperatura electrolitului este foarte apropiată de temperatura de fierbere a sodiului).

3. *Reacții chimice secundare.* Materialele utilizate pentru confecționarea electrolizoarelor reacționează întotdeauna într-o oarecare măsură cu produșii de electroliză.

4. *Formarea la catod a unor compuși în stare de valență inferioară.* De exemplu, la electroliza $BiCl_3$ topită.

5. *Formarea la anod a unor compuși cu valență superioară.* De exemplu, la electroliza $SnCl_2$ topită.

6. *Dizolvarea metalelor în electrolitul topit.* Multe metale se dizolvă substanțial în propriile săruri topite. Astfel, în clorurile pure, metalul și sarea sînt complet miscibile deasupra unei anumite temperaturi.

7. *Recombinarea produșilor de electroliză cu formarea sării inițiale.* În funcție de activitatea chimică a metalului, de temperatura electrolitului, de solubilitatea metalului în topitură, precum și de alți factori, reacția de formare a sării inițiale va fi cauza principală sau o cauză secundară a pierderilor de curent.

8. *Depunerea simultană a mai multor ioni.* Depunerea comună pe catod a unor ioni este posibilă atunci cînd potențialele lor de depunere se egalează. Potențialul de depunere a unui ion este determinat, în primul rînd, de potențialul de echilibru care

depinde de activitatea metalului pe suprafaţa catodului şi de activitatea ionilor lui în topitură. De regulă, potenţialele de echilibru a doi ioni se apropie între ele din cauza polarizării de concentraţie sau a trecerii ionilor în ioni complecşi, cu micşorarea activităţii. Pot fi deosebite cîteva cauze de depunere comună a unor ioni:

— Polarizarea de concentraţie în timpul depunerii metalului mult mai electropozitiv apropie potenţialul electrodului de potenţialul de depunere a metalului mult mai electronegativ.

— Dacă diferenţa dintre potenţialele de depunere a ionilor este mică, în toate condiţiile se depun ambele metale.

— Potenţialele de depunere a doi ioni se deosebesc mult între ele; totuşi, depunerea comună este posibilă ca rezultat al solubilităţii diferite a metalelor într-un al treilea metal topit folosit drept electrod.

De exemplu, pentru fabricarea magneziului se foloseşte electroliza carnalitului topit. Carnalitul nu poate fi deshidratat complet întotdeauna rămînînd o oarecare cantitate de apă chiar şi în sarea topită. La electroliza acestei topituri, pe catod se va depune, în primul rînd, hidrogen, ca rezultat al electrolizei apei. Separarea catodică a hidrogenului din carnalitul topit a fost cercetată amănunţit de Karpacev, Rempel şi Iordan [10]. Aceşti autori au trasat curba de variaţie a potenţialului de separare a hidrogenului pe un catod de molibden cu un curent de difuziune limită clar exprimat (fig. 1), a cărui mărime este direct proporţională cu conţinutul de umiditate din topitură. Deci, în momentul iniţial al electrolizei se degajă numai hidrogen, dar destul de repede se obţine curentul de difuziune limită a ionilor de hidrogen şi are loc o separare comună a magneziului şi a hidrogenului. Apa este înlăturată definitiv din topitură, numai după o electroliză prelungită.

9. *Efectul anodic.* În anumite condiţii, electroliza sărurilor topite este însoţită de fenomenul efectului anodic. Acest fenomen se manifestă printr-o scădere bruscă a intensităţii curentului de electroliză şi o creştere bruscă a tensiunii. Anodul se îmbracă cu o peliculă de gaz şi nu mai este udat de către electrolit. Curentul trece din topitură spre anod printr-o serie de mici descărcări electrice care produc un zgomot. Are loc şi o creştere a temperaturii la anod şi în vecinătatea lui. Efectul anodic se produce, în special, pe electrozi de cărbune şi are loc la o densitate de curent anodic mai mult sau mai puţin reproductibilă, numită densitate critică de curent.

Studiului acestui fenomen i s-a acordat o mare atenţie, întrucît el este inevitabil în electrometalurgia aluminiului.

Electroliza „normală" a topiturilor criolit-alumină este însoţită de acest fenomen, care se repetă periodic atunci cînd topitura sărăceşte în alumină. Fiecare electrolit topit se caracterizează printr-o densitate critică de curent. La densităţi de curent mai mici decît cea critică, electroliza decurge fără efect anodic. Densitatea critică de curent, evident, variază în funcţie de condiţiile de electroliză (temperatură, compoziţia electrolitului, calitatea materialului anodic etc.).

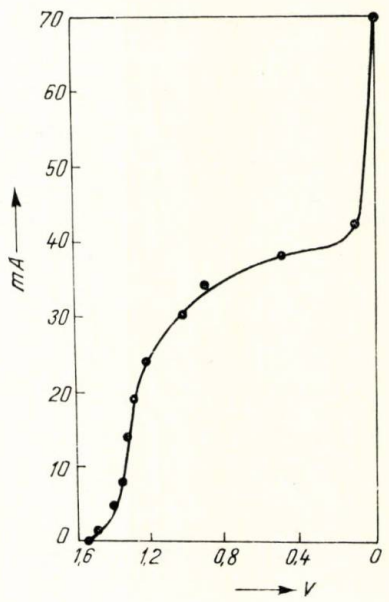


Fig. 1. Curba de polarizare catodică la separarea hidrogenului din carnalitul topit.

Se poate afirma că efectul anodic este caracteristica oricărei sări topite, numai că în anumite cazuri el apare la densităţi de curent mici, iar în altele la densităţi de curent foarte mari, şi de obicei, nu se pune în evidenţă. De aceea, fiecare electrolit topit poate fi caracterizat prin densitatea sa critică de curent.

Substanţele care se formează la electrozi prin electroliza sării topite formează un element galvanic a cărui forţă electromotoare este îndreptată în sens opus tensiunii exterioare. Această f.e.m. se poate determina dacă se întrerupe electroliza şi se măsoară tensiunea dintre electrozi. O metodă simplă, însă aproximativă, pentru determinarea acestei f.e.m. de polarizare se bazează pe ridicarea curbei curent-tensiune. Prin extrapolarea curbei curent-tensiune la valoarea zero a curentului se găseşte o mărime care a căpătat denumirea de tensiune de descompunere. Dacă în urma electrolizei se produc doi electrozi reversibili, f.e.m. ce va apare va corespunde f.e.m. a circuitului chimic reversibil. Acesta, după cum se ştie, poate fi găsită prin calcul din date termochimice. De obicei, f.e.m. (ε) măsurată după întreruperea electrolizei este mai mică decît f.e.m. a circuitului chimic reversibil (ε°). O valoare foarte joasă o are ε la densităţi mici de curent. Cu creşterea densităţii de curent ε creşte brusc, apropiindu-se de ε°. Dacă se consideră că pierderile de metal (şi, prin urmare, micşorarea randamentului de curent) au loc în urma reacţiei de recombinare cu halogenul, reacţie ce are loc numai la electrozi, atunci între depolarizare ($\varepsilon^\circ - \varepsilon$) şi pierderile de randament de curent ($1 - a$) trebuie să fie o dependenţă liniară. Lorenz presupune că aceste mărimi sînt legate prin următoarea relaţie:

$$\varepsilon = a\varepsilon^\circ \qquad (1)$$

Această relație poate fi demonstrată în felul următor: la intensitatea de curent I puterea teoretică utilă va fi:

$$W = \varepsilon^\circ I \tag{2}$$

Dacă la electrozi au loc reacții de recombinare a produșilor de electroliză, atunci din curentul total I o parte I_d se consumă pentru aceste reacții și, deci, puterea utilă va fi:

$$W = \varepsilon^\circ I - \varepsilon^\circ I_d \tag{3}$$

Se poate considera însă că reacțiilor secundare de la electrozi le revine o anumită cădere de tensiune cu puterea utilă:

$$W' = \varepsilon^\circ I - \varepsilon_d I \tag{4}$$

Din ecuațiile (3) și (4) se obține:

$$\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon^\circ} = \frac{I_d}{I} \tag{5}$$

Dar, randamentul de curent a este egal cu:

$$a = \frac{I - I_d}{I} = 1 - \frac{I_d}{I} \tag{6}$$

Înlocuind valoarea lui $\frac{I_d}{I}$ din relația (5) se obține:

$$a = 1 - \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon^\circ} = \frac{\varepsilon^\circ - \varepsilon_d}{\varepsilon^\circ} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon^\circ} \tag{7}$$

sau: $\varepsilon = a\varepsilon^\circ$.

Întrucît pierderile de produși de electroliză se explică și prin reacții ce au loc în volumul electrolitului și care nu influențează f.e.m. de polarizare, înseamnă că relația lui Lorenz este adevărată numai într-un caz ideal. Din această cauză, utilizarea ecuației lui Lorenz pentru găsirea lui ε și utilizarea acestuia în calcule tehnice de electroliză trebuie făcute cu mult discernămînt.

Experimental s-a constatat că randamentul de curent depinde de compoziția electrolitului, de temperatură, de densitatea de curent, de forma electrolizorului și de distanța dintre electrozi.

Ne vom opri mai mult asupra procesului de dizolvare a metalelor în săruri topite, ca fiind factorul principal care determină randamentul de curent. Fenomenul de dizolvare a metalelor în săruri topite se observă în multe cazuri și cu ochiul liber. Astfel, criolitul topit, sau topitura de criolit + alumină este complect transparentă. Dacă introducem în această topitură o cantitate de aluminiu metalic, vedem cu ochiul liber cum se tulbură lichidul în jurul picăturii de aluminiu și apare așa-numita „ceață metalică". În timp foarte scurt, datorită curenților de convecție, tot lichidul devine alb-tulbure.

Litiul, dizolvîndu-se în sărurile sale colorează topitura în negru.

Zincul colorează sarea topită în albastru închis, plumbul în maro, calciul în violet închis.

Prin solubilitatea metalului într-o sare topită se înțelege cantitatea de metal care trece în topitură, la temperatura dată, în prezența unui exces de metal, în spațiu închis și fără electroliză. Aceste ultime două condiții sînt absolut necesare deoarece altfel pierderile de metal cresc necontenit prin reacția dintre metalul dizolvat cu oxigenul din aer sau cu produsul anodic.

Solubilitatea metalelor în săruri topite crește cu temperatura.

Solubilitatea depinde, de asemenea de tensiunea de vapori a metalului. Astfel, solubilitatea în săruri topite este mai mare pentru metalele care au punctul de fierbere mai coborît.

Metalele sînt mai solubile în sărurile care conțin cationul metalului respectiv și solubilitatea scade prin adăugare de săruri electrochimic indiferente (săruri care au un anion comun și cationul mai electronegativ). Acest lucru se poate vedea în tabela 1.

De exemplu solubilitatea plumbului în $PbCl_2$ scade simțitor cînd adăugăm NaCl, KCl, sau $BaCl_2$. Magneziul metalic se dizolvă cel mai mult în $MgCl_2$ pur și mai puțin în amestec de $MgCl_2$ cu KCl și NaCl. În clorurile pure ale metalelor alcaline, magneziul se dizolvă cel mai puțin.

Deci adaosurile de săruri electrochimice indiferente în electrolitul topit influențează favorabil asupra randamentului de curent. Influența lor este deosebit de puternică atunci cînd metalul se dizolvă în mod vizibil în sarea lui topită. De exemplu, la electroliza clorurii de cadmiu topită, chiar după o

Tabela 1

SOLUBILITATEA METALELOR ÎN AMESTECURI DE SĂRURI TOPITE ÎN ATOMI GRAM DE METAL LA MOLECULA GRAM DE SARE

A — o sare care conține ionul metalului
B — o sare indiferentă

t°C	A + B	A moli %										
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
610	$PbCl_2$ + KCl	—	—	—	—	—	—	$0{,}06 \cdot 10^{-4}$	$0{,}064 \cdot 10^{-4}$	$1{,}51 \cdot 10^{-4}$	$2{,}27 \cdot 10^{-4}$	$3{,}74 \cdot 10^{-4}$
900	$CdCl_2$ + KCl	—	—	0,015	—	—	0,045	—	—	—	0,219	—
500	$HgCl_2$ + (LiCl+KCl)	—	0,304	0,456	—	—	—	—	—	—	1	—
400	HgI_2 + LiI	—	—	—	0,046	—	—	—	—	0,311	0,367	—
900	$MgCl_2$ + KCl	0,001	—	—	0,002	—	0,0045	—	0,007	—	—	0,011
900	$MgCl_2$ + NaCl	0,001	—	—	0,004	—	0,006	—	0,008	—	—	0,011

electroliză prelungită, metalul se obține cu randament scăzut datorită solubilității lui considerabile în sare. Adaosul unei cloruri alcaline micșorează puternic solubilitatea metalului în sare și randamentul de curent crește.

Dizolvarea metalelor în sărurile topite se petrece probabil pe două căi:

1. Dispersarea metalului în sarea topită sub formă de suspensie coloidală.

2. Reacția chimică dintre metal și sarea topită cu formarea de compuși în care metalul are o valență inferioară.

Primul caz se petrece atunci cînd metalul are la temperatura respectivă o tensiune de vapori destul de ridicată.

Reacția chimică dintre metal și sarea topită are loc pentru acele metale care în anumite condiții pot forma compuși cu valența inferioară celei obișnuite.

De exemplu solvirea calciului metalic în $CaCl_2$ se petrece după reacția:

$$CaCl_2 + Ca = 2CaCl$$

Compusul CaCl a fost separat și studiat de multă vreme

De asemenea este cunoscută reacția:

$$CdCl_2 + Cd = 2CdCl$$

Dizolvarea aluminiului în criolit topit se explică în ultimul timp prin formarea de compuși monovalenți ai aluminiului. Atomul de aluminiu are pe orbita sa exterioară trei electroni: doi electroni *s* și un electron *p*. Pentru îndepărtarea electronului *p* este necesară o energie mai mică decît pentru îndepărtarea electronilor *s*. De aceea, prin acțiunea aluminiului metalic asupra AlF_3 se poate petrece reacția:

$$AlF_3 + 2Al = 3AlF$$

ceea ce duce la dizolvarea aluminiului metalic în topitură. Un argument serios în sprijinul acestei ipoteze este că solubilitatea aluminiului metalic crește cînd crește concentrația AlF_3.

În electrolitul bazic, de asemenea, poate avea loc reacția de formare a AlF astfel:

$$6NaF + Al = Na_3AlF_6 + 3Na.$$

Criolitul de compoziție stoichiometrică este mai puțin reactiv, dar și în acest caz se poate forma AlF prin reacția:

$$Na_3AlF_6 + 5Al = 6AlF + 3Na$$

Din punct de vedere termodinamic această reacție are un randament mic, dar pentrucă AlF și sodiul metalic sînt foarte volatile, echilibrul este deplasat spre dreapta.

Aproape în toate cazurile ridicarea temperaturii duce la scăderea randamentului de curent deoarece o dată cu creșterea temperaturii se mărește solubilitatea metalului în topitură, se accelerează procesele de difuzie, se ușurează agitarea electrolitului (datorită scăderii viscozității), iar toate acestea favorizează reacția chimică dintre produșii de electroliză cu formarea sării inițiale.

Pentru fabricarea aluminiului, influența temperaturii asupra randamentului de curent a fost cercetată de Abramov care a obținut următoarele date: Pentru 940°C, $a = 0{,}968$; pentru 950°C, $a = 0{,}901$; pentru 960°C, $a = 0{,}865$; unde a este randamentul de curent.

Deci, rezultă că electroliza sărurilor topite trebuie realizată la temperaturi cît mai joase. Dacă sarea din care se obține metalul are punctul de topire ridicat, se amestecă cu o altă sare cu anionul comun și cationul mai electronegativ, în felul acesta coborînd punctul de topire a amestecului.

S-a arătat că randamentul de curent este determinat în primul rînd de solubilitatea metalului în topitură. Solubilitatea metalului în topitură rămîne aceeași indiferent de intensitatea curentului de electroliză. Deci cantitatea absolută de metal obținut în timpul electrolizei va crește proporțional cu intensitatea de curent, pe cînd pierderile de metal rămîn constante. În consecință randamentul de curent va crește o dată cu intensitatea curentului.

Pe de altă parte, o dată cu creșterea intensității de curent crește și cantitatea de gaze anodice și, deci, și agitarea electrolitului, fenomene care contribuie la micșorarea randamentului de curent. Din această cauză, randamentul de curent nu va crește chiar proporțional cu intensitatea de curent ci după o lege mai complicată care trebuie determinată experimental pentru fiecare caz în parte.

În practica electrolizei însă interesează cunoașterea influenței densității de curent asupra randamentului (intensitatea de curent raportată la unitatea de suprafață).

Astfel, cu cît este mai mare suprafața catodului (și deci densitatea catodică de curent mai mică) cu atît va fi mai mare și suprafața de contact a electrolitului cu metalul. Cantitatea de metal dizolvată în topitură va crește, și randamentul de curent va fi mai mic.

De asemenea, cu cît suprafața anodului este mai mare, va fi mai mare și suprafața de contact între metalul dizolvat în topitură și produsele anodice. Deci, randamentul de curent scade o dată cu micșorarea densității anodice de curent.

Deci în practică trebuie să se lucreze cu densități de curent cît mai mari cu putință, ținînd seama desigur și de creșterea supratensiunii cu densitatea de curent.

Randamentul de curent depinde și de forma electrolizorului și de poziția electrozilor. Cu cît sînt mai separate spațiile electrodice sau sînt mai depărtați electrozii, cu atît este îngreuiată mai mult pătrunderea metalului spre anod și, deci, cu atît este mai mică pierderea de metal și mai ridicat randamentul de curent.

Deci, în practică este indicat să se mențină distanța dintre electrozi cît mai mare. Pe de altă parte o dată cu mărirea distanței dintre electrozi va crește rezistența electrică a băii de electroliză ceea ce duce la o mărire a consumului de energie.

Deci pentru fiecare electroliză trebuie stabilită distanța optimă dintre electrozi. Pentru obținerea electrolitică a aluminiului distanța optimă dintre electrozi este de circa 50 mm.

Studiului dependenței randamentului de curent de condițiile de electroliză i-a fost acordată o mare atenție îndeosebi pentru electroliza sistemelor topite care se utilizează în industrie pentru obținerea aluminiului și magneziului.

Pentru determinarea randamentului de curent la fabricarea aluminiului prin electroliza topiturilor criolit-alumină se recomandă să se folosească în calitate de indicatori, izotopi radioactivi ai metalelor mai electropozitive decît aluminiul. De exemplu Beleţkiş i Maşoveţ [11] au folosit în acest scop cobaltul radioactiv. Dacă în metalul catodic se introduc m grame de aliaj (aluminiu + cobalt) care conţine izotop radioactiv de cobalt cu activitate specifică i_0 şi după un timp se ia o probă de metal din baie şi se determină activitatea lui specifică I_0, atunci întreaga cantitate de metal din baie M_0 în momentul luării probei se poate calcula din relaţia :

$$mi_0 = M_0 I_0 \tag{8}$$

După ce prin baie se trece o cantitate de curent bine determinată (amperi ore), cantitatea de metal se va mări la M_1 ca rezultat al electrolizei, iar activitatea specifică va scădea pînă la I_1. Cantitatea de metal depusă în baie se determină din relaţia:

$$M_1 - M_0 = \frac{mi_0}{I_1} - \frac{mi_0}{I_0} \tag{9}$$

Randamentul mediu de curent pentru depunerea aluminiului în intervalul dintre luările de probe se poate calcula uşor din cantitatea de metal depusă şi cantitatea de curent folosită.

Dependenţa randamentului catodic de curent în funcţie de compoziţia electrolitului este vizibilă foarte clar în cazul electrolizei carnalitului topit. În figura 2 se vede că la o concentraţie mare de $MgCl_2$ randamentul de curent pentru obţinerea magneziului este mic din cauza solubilităţii mari a magneziului în electrolit şi a recombinării lui cu clorul. Pe măsură ce scade concentraţia de $MgCl_2$ în topitură, scade solubilitatea magneziului şi randamentul de curent creşte. La concentraţii mici de $MgCl_2$, se observă o nouă scădere a randamentului foarte pronunţată, din cauză că apare polarizarea de concentraţie şi se depune metal alcalin.

Dar cea mai importantă este dependenţa randamentului de curent de densitatea curentului. Această problemă a fost studiată nu numai experimental, ci au fost făcute şi o serie de încercări de a se aprofunda teoretic această dependenţă.

Pierderile de produse de electroliză ca rezultat al combinării inverse în sare, într-o serie de cazuri, sînt determinate de către viteza de dizolvare a metalului de la catod în electrolit. Există o astfel de densitate „critică" de curent la care pierderile de metal sînt egale cu cantitatea de metal depus prin electroliză şi, deci, randamentul de curent va fi egal cu zero.

Lorenz a propus următoarea ecuaţie empirică pentru legătura între randamentul de curent şi densitatea de curent:

$$a = 100 - \frac{K}{i^n} \tag{10}$$

unde:

a este randamentul de curent, %;
i — densitatea de curent;
K şi n — constante.

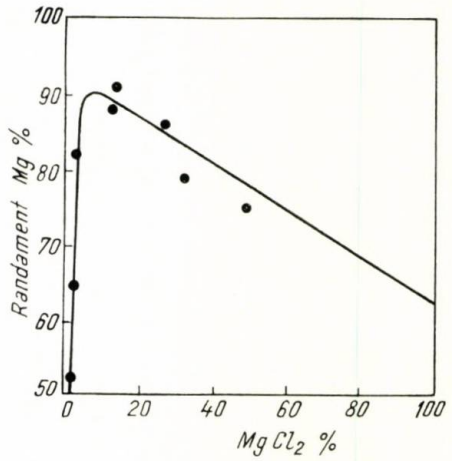


Fig. 2. Dependenţa randamentului de curent (pentru magneziu) de conţinutul de $MgCl_2$ din topitură.

Ecuaţia mai poate fi scrisă şi în felul următor:

$$a = 1 - \frac{K}{i^n} = 1 - K_1^{-n} \tag{11}$$

Întrucît la densitatea critică de curent $a = 0$; $K = i_0^n$,

$$a = 1 - \left(\frac{i_0}{i}\right)^n \tag{12}$$

Deci, pentru aplicarea practică a ecuaţiei (12) trebuie să se determine experimental i_0 şi apoi, din valorile experimentale ale randamentului de curent, să se calculeze valoarea lui n. De obicei, valorile acestui coeficient sînt cuprinse între 0,48 şi 0,68.

Diverşi autori au făcut mai multe încercări de a fundamenta teoretic ecuaţia (11). Astfel, D r o s s b a c h [9] scrie ecuaţia randamentului de curent în felul următor:

$$a = 1 - \frac{C}{i\gamma} \tag{13}$$

unde:

C este cantitatea de metal de la catod care se dizolvă în electrolit într-o secundă;
γ — echivalentul electrochimic al metalului.

Dacă se notează cu v viteza de îndepărtare a ceţei metalice de la catod, cu s — suprafaţa catodului şi cu ρ — concentraţia ceţei metalice la suprafaţa catodului, atunci:

$$c = vs\rho \tag{14}$$

După D r o s s b a c h viteza de îndepărtare a ceţei metalice de la catod (v) este determinată nu de un proces de difuziune, ci de agitarea electrolitului datorită bulelor de gaz ce se degajă de la anod. Evident, cu cît diametrul bulelor de gaz este mai mare, cu atît agitarea va fi mai intensă, iar bulele sînt cu atît mai mari, cu cît densitatea de curent D va fi mai mare. Deci, după D r o s s b a c h:

$$v = \text{const.} \sqrt{D} \tag{15}$$

Făcînd înlocuirea corespunzătoare se obţine:

$$a = 1 - \text{const.} \frac{\sqrt{D}}{D} = 1 - \text{const } D^{-0,5} \tag{16}$$

adică se obține ecuația lui Lorenz cu constanta $n = 0{,}5$.

Punctul slab al acestei demonstrații este ipoteza proporționalității dintre densitatea curentului și diametrul bulelor de gaz. Observațiile arată că această dependență este mai complicată, iar intensitatea agitației electrolitului este diferită în locuri diferite ale catodului și depinde de forma electrolizorului și de poziția reciprocă a electrozilor.

Alabîșev [12, 13] a dedus ecuația lui Lorenz considerînd că pierderile de metal sînt determinate de viteza de dizolvare a metalului în topitură și nu depind de densitatea curentului. Dar, deoarece cantitatea de metal ce se dizolvă în topitură este proporțională cu tensiunea de vapori a metalului, atunci variația randamentului de curent cu temperatura trebuie să asculte de o lege analogă variației tensiunii de vapori ai metalului cu temperatura, adică:

$$\log b = -\frac{\alpha}{T} + \beta \qquad (17)$$

Datele diferiților autori privind variația randamentului de curent cu temperatura pentru electroliza NaCl, $PbCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, precum și a altor săruri topite confirmă justețea presupunerilor lui Alabîșev.

Pentru dependența randamentului de curent de densitatea curentului și de distanța dintre electrozi, cu aplicații la obținerea electrolitică a aluminiului, a fost folosită de multe ori ecuația propusă de Abramov în 1936:

$$a = K^{1/D.l} \qquad (18)$$

unde:

l este distanța între electrozi, cm;

D — densitatea pătratică medie a curentului;

$$D = \sqrt{D_a D_c}$$

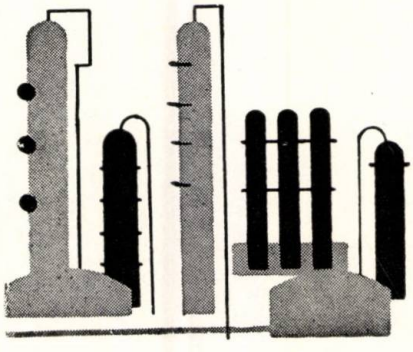
K — o constantă cu valoare subunitară.

Ecuația (18) a fost verificată de mai multe ori și s-a găsit o concordanță mulțumitoare între valorile calculate și cele găsite experimental. Valoarea constantei K se deduce din datele experimentale.

Nici una dintre ecuațiile de tip Lorenz nu are o valoare generală. Acest lucru este explicabil, deoarece este foarte greu să se țină seama de o serie de factori legați reciproc, care determină pierderile de metal. Probabil, pe o cale strict teoretică se poate obține dependența randamentului de curent de diverși parametri ai electrolizei numai pentru cazurile cele mai simple. Pentru rezolvarea acestei probleme, în cazurile mai complicate, va trebui studiat, în fiecare caz în parte, pe modele, hidrodinamica aparatului de electroliză.

Bibliografie

1. Delimarski, Iu. K. și Markov, B. F. Electrohimia rasplavlenih solei, Metalurgizdat, Moscova, 1960.
2. Blander, M. Molten Salts Chemistry, Interscience, New York, 1964.
3. Sundheim, B. R. Fused Salts, McGraw Hill, New York, 1964.
4. Janz, G. J. Molten Salts Handbook, Academic Press, New York, London, 1967.
5. Mamantov, G. Molten Salts, Marcel Dekker, New York, London, 1969.
6. Drossbach, P. În: Z. Elektrochem., **44**, nr. 1, 1938, p. 124.
7. Drossbach, P. În: Z. Elektrochem., **44**, nr. 3, 1938, p. 288.
8. Mellgren, S. și Opie, W. În: J. Metals, **9**, nr. 3, 1957, p. 266.
9. Drossbach, P. În: Z. Elektrochem., **40**, nr. 2, 1934, p. 180.
10. Karpacev, S. V, Rempel, S. și Iordan, E. În: Zhur. fiz. Khim., **13**, nr. 8, 1939, p. 1 087.
11. Beleţki, M. S. și Maşoveţ, V. P. În: Tvetnie Metalli, **5**, nr. 1, 1955, p. 51.
12. Alabîşev, A. F. În: Zhur. priklad. Khim., **20**, nr. 5, 1947, p. 558.
13. Alabîşev, A. F. În: Zhur. priklad. Khim., **20**, nr. 5, 1947, p. 597.



Gh. Sburlea

Metodă pentru calculul vaporizării în echilibru a amestecurilor multicomponente, în condiții adiabate și neadiabate*

I. Calculul vaporizării în echilibru în condiții neadiabate

În vaporizarea în echilibru a unui amestec de componenți, în condiții date de presiune și temperatură, vaporii formați sînt în contact intim cu lichidul rezidual în tot timpul formării lor, astfel că cele două faze formate sînt în echilibru.

În instalațiile din industria petrolului și din cea petrochimică sînt numeroase cazurile în care are loc vaporizarea în echilibru (separatoarele de țiței, refierbătoarele coloanelor de fracționare, zonele de alimentare a coloanelor de fracționare etc.). Un caz tipic de vaporizare este prezentat în figura 1.

Dacă cantitatea A și concentrațiile inițiale x_{o_i} ale amestecului inițial sînt cunoscute, iar condițiile de lucru (presiunea π, temperatura t) la care se face vaporizarea în echilibru sînt date, cantitățile și concentrațiile fazelor rezultate la echilibru se calculează utilizînd ecuația vaporizării în echilibru [3, 4, 5]:

$$L = \sum_{i=1}^{i=n}{}' L_i = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{X_{o_i}}{1 + \frac{V}{L} K_i^{l,\pi}} \tag{1}$$

Ecuația (1) se rezolvă în $\frac{V}{L}$ prin metoda aproximațiilor succesive. Deși există unele metode pentru a reduce numărul încercărilor [2], dintre care unele au fost sistematizate relativ recent [5], calculele sînt destul de laborioase.

În cele ce urmează, se deduc alte două forme ale ecuației vaporizării în echilibru, a căror rezolvare pe cale grafică este mult mai comodă.

Cazul 1. *Toți componenții amestecului sînt volatili.* Pentru separatorul de faze din figura 1 se scrie ecuația de bilanț material total (2) și pentru componentul reprezentativ i (3, 4):

$$A = V + L \tag{2}$$

$$A_i = V_i + L_i \tag{3}$$

$$Ax_{o_i} = Vy_i + L x_i \tag{4}$$

Considerînd valabilă o relație de echilibru* de forma $y_i = K_i^{l,\pi} x_i$ și combinînd cu (2) și (4) se obține:

$$Ax_{o_i} = Vy_i + (A - V)\frac{y_i}{K_i^{l,\pi}} \tag{5}$$

Dacă în (5) se împarte cu A și se notează raportul $\frac{V}{A} = \theta$, apoi se explicitează în y_i sau x_i și se însumează pentru toți componenții amestecului, se obțin ecuațiile:

$$\sum_{i=1}^{i=n}{}' y_i = 1 = \sum_{i=1}^{i=n}{}' \frac{K_i^{l,\pi} x_{o_i}}{1 + \theta (K_i^{l,\pi} - 1)} \tag{6}$$

$$\sum_{i=1}^{i=n}{}' x_i = 1 = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{x_{o_i}}{1 + \theta (K_i^{l,\pi} - 1)} \tag{7}$$

Dacă condițiile de temperatură și presiune la care se efectuează vaporizarea în echilibru sînt fixate, ecuațiile (6) și (7) conțin o singură variabilă, fracția vaporizată din alimentare, θ;

$$F_{1y}(\theta)_{t,\pi} = \sum_{i=1}^{i=n}{}' \frac{K_i^{l,\pi} x_{o_i}}{1 + \theta (K_i^{l,\pi} - 1)} - 1 = 0 \tag{8}$$

$$F_{1x}(\theta)_{t,\pi} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{x_{o_i}}{1 + \theta (K_i^{l,\pi} - 1)} - 1 = 0 \tag{9}$$

În ecuațiile (6) — (9) variabila θ are semnificație fizică doar pentru valori cuprinse între $\theta = 0$ și $\theta = 1$. Evident, valorile lui θ sînt cuprinse între 0 și 1 numai pentru temperaturi cuprinse între temperatura de fierbere și temperatura de rouă, adică într-un

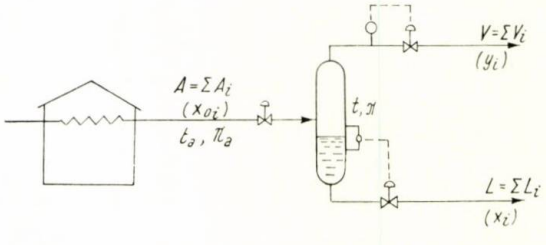


Fig. 1. Reprezentarea vaporizării în echilibru.

* Metoda se aplică și în cazul condensării la echilibru, deoarece, conform legii fazelor, în condiții date de temperatură și presiune, pentru un amestec de concentrații date, nu poate exista decît un singur echilibru, indiferent dacă amestecul inițial a fost lichid (x_{o_i}) sau vapori (x_{o_i} devine y_{o_i}).

* Pentru presiuni sub 4 ata se poate înlocui $K_i^{l,\pi}$ cu raportul $\frac{P_i}{\pi}$.

domeniu de temperaturi în care amestecul multicomponent formează dublă fază. Se observă că în cazul în care $\theta = \frac{V}{A} = 0$ ($V = 0$, deci amestecul inițial este lichid la punct de fierbere) ecuația (6) respectiv (8) se transformă în ecuația punctului de fierbere ($\sum' K_i^{t,\pi} x_{o_i} - 1 = 0$).

De asemenea, în cazul $\theta = \frac{V}{A} = 1$ ($V = A$, deci tot amestecul inițial se află în stare de vapori la punct de rouă ($x_{o_i} = y_{o_i}$)) ecuația (7), respectiv (9) se transformă în ecuația punctului de rouă $\left(\sum' \frac{y_{o_i}}{K_i^{t,\pi}} - 1 = 0\right)$.

Dacă sînt date condițiile de presiune π și temperatură t ($t.f. < t < t.r.$) la care are loc vaporizarea în echilibru, se reprezintă grafic ecuația (8), sau (9) în funcție de θ, pentru cîteva valori ale lui θ cuprinse între 0 și 1, alese arbitrar, după cum se arată în figura 2, respectiv 3, obținînd la intersecția cu abscisa valoarea θ, care satisface ecuațiile (8) și (9).

Înlocuind această valoare în ecuația (8) se obțin fracțiile molare ale componenților în faza vapori V.

Aplicînd ecuațiile (10) — (12) se calculează atît cantitățile din fiecare component în cele două faze rezultate din vaporizarea la echilibru, cît și concentrațiile molare ale fazei lichide:

$$V = A\theta = \sum_{i=1}^{i=n}{}' V_i = \sum_{i=1}^{i=n}{}' V y_i = \sum_{i=1}^{i=n}{}' A\theta y_i \qquad (10)$$

$$L_i = A_i - V_i \qquad (11)$$

$$x_i = \frac{L_i}{\Sigma L_i} = \frac{L_i}{L} \qquad (12)$$

Dacă se aplică ecuația (9) pentru rezolvarea vaporizării în echilibru, la valoarea θ pentru care ecuația (9) se anulează, se obțin fracțiile molare ale fazei lichide, iar cantitățile componenților în cele două faze și concentrațiile molare ale fazei vapori se calculează cu ecuațiile (13) — (15).

$$L = A(1-\theta) = \sum_{i=1}^{i=n}{}' L_i = \sum_{i=1}^{i=n}{}' L x_i = \sum_{i=1}^{i=n}{}' A(1-\theta) x_i \qquad (13)$$

$$V_i = A_i - L_i \qquad (14)$$

$$y_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^{i=n}{}' V_i} = \frac{V_i}{V} \qquad (15)$$

C a z u l 2. *Amestecul conține unul sau mai mulți componenți practic nevolatili.* Astfel de cazuri se întîlnesc frecvent în practica absorbției de hidrocarburi, în care absorbantul poate fi considerat ca fiind format din m componenți practic nevolatili. Deoarece constantele de echilibru ale componenților nevolatili sînt foarte mici ($K_{i\,nv}^{t,\pi} \to 0$), fracțiile molare ale componenților nevolatili din faza lichidă pot fi exprimate astfel:

$$x_{inv} = \frac{x_{o_i\,nv}}{1-\theta} \qquad (16)$$

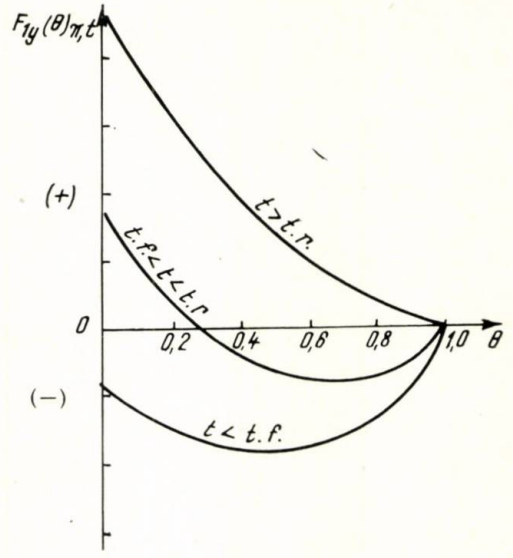


Fig. 2. Reprezentarea ecuației $F_{1y}(\theta)_{t,\pi}$ pentru diverse valori ale temperaturii.

Înlocuind (16) în (9) se obține:

$$F_{1x}(\theta)_{t,\pi} = \sum_{i=1}^{i=n-m}{}' \frac{x_{o_i}}{1+\theta(K_i^{t,\pi}-1)} + \sum_{i=1}^{i=m}{}' \frac{x_{o_i\,nv}}{1-\theta} - 1 = 0 \qquad (17)$$

Rezolvarea ecuației (17) se face în același mod ca și ecuația (9), dar valorile prezumate pentru θ se aleg în intervalul $\theta = 0$ și $\theta = 1 - \sum_{i=1}^{i=m}{}' x_{o_i\,nc}$.

C a z u l 3. *Amestecul conține unul sau mai mulți componenți necondensabili.* Astfel de cazuri se întîlnesc în practica prelucrării hidrocarburilor prin răcire-condensare, iar amestecul inițial conține m componenți (azot, hidrogen) ale căror constante de echilibru sînt foarte mari ($K_{i\,nc}^{t,\pi} \to \infty$).

Înlocuind în ecuația (8) fracțiile molare ale componenților necondensabili redate prin ecuația (18).

$$y_{i\,nc} = \frac{y_{o_i\,nc}}{\theta} \qquad (18)$$

se obține (19), care se rezolvă în același mod ca și (8);

$$F_{1y}(\theta)_{t,\pi} = \sum_{i=1}^{i=n-m}{}' \frac{K_i^{t,\pi} y_{o_i}}{1+\theta(K_i^{t,\pi}-1)} + \sum_{i=1}^{i=m}{}' \frac{y_{o_i\,nc}}{\theta} - 1 = 0 \qquad (19)$$

Cazurile vaporizării în echilibru în condiții izoterme, neadiabate, examinate pînă în prezent sînt relativ simplu de rezolvat. În cazul vaporizării în echilibru în condiții neadiabate, neizoterme (probleme întîlnite la calculul evaporatoarelor și condensatoarelor), intervin anumite complicații, datorită faptului că temperatura este nestaționară și, prin urmare, constantele de echilibru ale componenților sînt variabile de temperatură (la π = ct.).

II. Calculul vaporizării în echilibru în condiții adiabate

În astfel de cazuri, faza vapori în echilibru cu lichidul se formează pe seama căldurii inițiale a amestecului supus vaporizării în echilibru.

Cu alte cuvinte, fiind dată atît alimentarea A de concentrații inițiale x_{oi}, cît și temperatura alimentării t_a, are loc o vaporizare în echilibru la presiune constantă π, pe seama conținutului de căldură al alimentării (calculată la π_a, t_a).

Ca urmare a acestei vaporizări în condiții adiabate, temperatura finală de echilibru a fazelor V și L rezultate nu este cunoscută, fiind mai mică decît temperatura alimentării ($t < t_a$). Deci, pentru a rezolva problema vaporizării în echilibru în condiții adiabate, trebuie determinată atît temperatura finală de echilibru t, pentru presiunea fixată π, cît și fazele V și L (cantități și concentrații ale componenților în fiecare fază).

Metoda clasică de calcul al vaporizării în echilibru, în condiții adiabate, a amestecului multicomponent, constă în următoarele:

— se calculează temperatura de fierbere (*t.f.*) și temperatura de rouă (*t.r.*) a amestecului pentru presiunea π dată, la care are loc vaporizarea în echilibru. Apoi, pentru mai multe temperaturi, cuprinse între *t.f.* și *t.r.*, se calculează procentele vaporizate, corespunzătoare temperaturilor alese, rezolvînd prin încercări ecuația (1). Se obțin în acest mod datele necesare construirii curbei vaporizării în echilibru (*V.E.*) a amestecului multicomponent, în coordonate temperatură — procente vaporizate.

Evident, orice punct al curbei obținute va satisface ecuația (1) dar numai un singut punct va satisface simultan și bilanțul termic redat prin ecuația (20):

$$Ah_a^{t_a,\pi_a} = VH_V^{t,\pi} + Lh_L^{t,\pi} \tag{20}$$

Se înțelege că fiecare termen al ecuației (20) reprezintă o sumă a tuturor componenților amestecului, deci s-ar putea scrie:

$$\sum_{i=1}^{i=n} A_i h_{a_i}^{t_a,\pi_a} = \sum_{i=1}^{i=n} V_i H_{V_i}^{t,\pi} + \sum_{i=1}^{i=n} L_i h_{L_i}^{t,\pi} \tag{21}$$

În consecință, pentru a determina temperatura finală de echilibru ($t < t_a$), se rezolvă prin încercări, ecuația (21) făcînd prezumări de procente vaporizate și citind din curba *V.E.* temperaturile corespunzătoare.

Pentru fiecare pereche conjugată temperatură — procent vaporizat (citit din curba *V.E.*), se calculează cu ecuația (1) componenții fazei lichide L_i, iar dintr-un bilanț material se determină și componenții fazei vapori V_i la echilibru cu faza lichidă, după care se rezolvă ecuația (21). Temperatura, pentru care este îndeplinită condiția redată prin (21) reprezintă soluția corectă a problemei vaporizării în echilibru în condiții adiabate. Pentru această temperatură se citește procentul vaporizat din curba *V.E.* și se aplică ecuația (1), pentru a calcula cantitățile și concentrațiile componenților din cele două faze la echilibru.

Din metodologia expusă, rezultă că rezolvarea vaporizării în echilibru în condiții adiabate a amestecurilor multicomponente este destul de laborioasă, chiar în cazul în care se rezolvă ecuația (1) prin unele metode ce reduc numărul încercărilor [2, 5] necesare obținerii fiecărui punct al curbei *V.E.*, deoarece după construirea curbei *V.E*, pentru a obține temperatura corectă, trebuie rezolvată tot prin încercări ecuația (21).

În cele ce urmează, se propune o metodologie care să permită rezolvarea mai comodă a problemei.

C a z u l 1. *Toți componenții amestecului sînt volatili.* După cum s-a arătat, în cazul vaporizării în echilibru în condiții adiabate, trebuie determinate două variabile: temperatura t și fracția vaporizată θ. În acest caz, (8) și (9) se pot scrie:

$$F_{1_y}(t, \theta)_\pi = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{K_i^{t,\pi} x_{o_i}}{1 + \theta (K_i^{t,\pi} - 1)} - 1 = 0 \tag{22}$$

$$F_{1_x}(t, \theta)_\pi = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{x_{o_i}}{1 + \theta (K_i^{t,\pi} - 1)} - 1 = 0 \tag{23}$$

Pentru a rezolva problema, este necesară obținerea unei alte funcții care să conțină cele două variabile (t și θ).

Pe baza ecuației (4) se scrie bilanțul termic pentru componentul reprezentativ i:

$$A\, x_{oi}\, h_{a_i}^{t_a,\pi_a} = V y_i H_{V_i}^{t,\pi} + L x_i h_{L_i}^{t,\pi} \tag{24}$$

Ținînd cont de (3) și considerînd valabilă o relație de echilibru de forma $y_i = K_i^{t,\pi} x_i$, se înlocuiește în (24), se împarte cu A, notînd raportul $\frac{V}{A} = \theta$ și explicitînd în y_i sau x_i se obțin ecuațiile:

$$\sum_{i=1}^{i=n} y_i = 1 = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{K_i^{t,\pi} x_{oi} h_{a_i}^{t_a,\pi_a}}{\theta \left(K_i^{t,\pi} H_{V_i}^{t,\pi} - h_{L_i}^{t,\pi}\right) - h_{L_i}^{t,\pi}} \tag{25}$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} x_i = 1 = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{x_{oi} h_{a_i}^{t_a,\pi_a}}{\theta \left(K_i^{t,\pi} H_{V_i}^{t,\pi} - h_{L_i}^{t,\pi}\right) - h_{L_i}^{t,\pi}} \tag{26}$$

Ecuațiile (25) și (26) mai pot fi scrise astfel:

$$F_{2\,y}(t, \theta)_\pi = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{K_i^{t,\pi} x_{oi} h_{a_i}^{t_a,\pi_a}}{\theta \left(K_i^{t,\pi} H_{V_i}^{t,\pi} - h_{L_i}^{t,\pi}\right) - h_{L_i}^{t,\pi}} - 1 = 0 \tag{27}$$

$$F_{2\,x}(t, \theta)_\pi = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{x_{oi} h_{a_i}^{t_a,\pi_a}}{\theta \left(K_i^{t,\pi} H_{V_i}^{t,\pi} - h_{L_i}^{t,\pi}\right) - h_{L_i}^{t,\pi}} - 1 = 0 \tag{28}$$

După cum se poate constata, în ecuațiile (25) — (28) variabilele sînt: fracția vaporizată θ și temperatura finală de echilibru t, care este conținută atît în constantele de echilibru $K_i^{t,\pi}$, cît și în termenii entalpiei fazelor V și L la echilibru ($H_{V_i}^{t,\pi}$ și $h_{L_i}^{t,\pi}$).

A rezolva problema vaporizării în echilibru în condiții adiabate înseamnă a determina valorile variabilelor t și θ, pentru care se obține:

$$\begin{cases} F_{1\,x}(t, \theta)_\pi = 0 \\ F_{2\,x}(t, \theta)_\pi = 0 \end{cases} \tag{29}$$

sau

$$\begin{cases} F_{1\,y}(t, \theta)_\pi = 0 \\ F_{2\,y}(t, \theta)_\pi = 0 \end{cases} \tag{30}$$

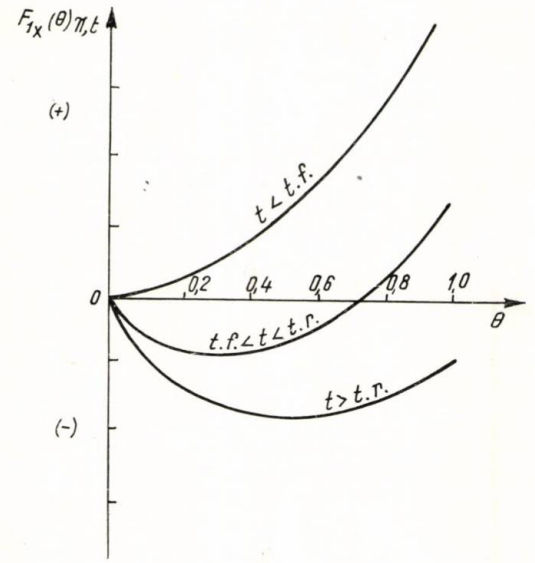


Fig. 3. Reprezentarea ecuației $F_{1x}(\theta)_{t,\pi}$ pentru diverse valori ale temperaturii.

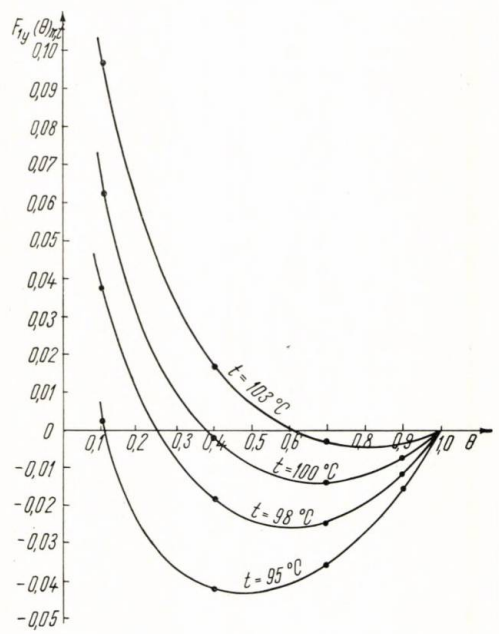


Fig. 4. Reprezentarea ecuației $F_{1y}(\theta)_{t,\pi}$ pentru diverse valori ale temperaturii, ca parametru (la exemplul de calcul).

Rezolvarea oricăruia dintre aceste sisteme se face comod pe cale grafică *, pentru cazul în care presiunea la care are loc vaporizarea adiabată este fixată, iar concentrațiile inițiale ale componenților x_{oi} și temperatura alimentării t_a sînt date.

Se calculează pentru presiunea fixată *t.f.* și *t.r.* a amestecului multicomponent. Apoi se aleg cîteva temperaturi cuprinse între *t.f.* și *t.r.*, și pentru temperaturile alese ca parametri se rezolvă ecuația (8) pentru cîteva valori ale variabilei θ (alese arbitrar) cuprinse între 0 și 1.

Reprezentînd valorile ecuației (8) în funcție de θ, se obține o serie de curbe ca în figura 4. La intersecțiile acestor curbe (t = ct.) cu abscisa, se obțin valorile θ pentru care ecuația (8) se anulează. Cu alte cuvinte, din figura 4 rezultă perechi de valori $t-\theta$ a căror reprezentare grafică nu este altceva decît curba V.E. a amestecului multicomponent, în coordonate temperatură — fracție vaporizată, pentru presiunea π fixată (fig. 5). Pentru a determina temperatura finală de echilibru, se rezolvă ecuația (24), pentru perechile de valori $t-\theta$ determinate din figura 4. În acest scop, se citesc constantele de echilibru și entalpiile componenților pentru fiecare valoare a temperaturii și se rezolvă ecuația (27) pentru fiecare pereche de valori $t-\theta$, reprezentînd valorile rezultate în funcție de t.

Se obține o curbă la a cărei intersecție cu abscisa se obține valoarea temperaturii finale de echilibru, a vaporizării adiabate (fig. 6).

Pentru valoarea temperaturii determinate în acest mod se citește din figura 5 valoarea corespunzătoare a variabilei θ. Această pereche de valori $t-\theta$ satisface atît ecuația (8), cît și (27).

Rezolvînd ecuația (8) pentru această pereche de valori $t-\theta$, se obțin fracțiile molare ale fazei vapori rezultate din vaporizarea în echilibru adiabată, iar cantitățile componenților în cele două faze și fracțiile molare ale componenților din faza lichidă se calculează cu ecuațiile (10) și (12).

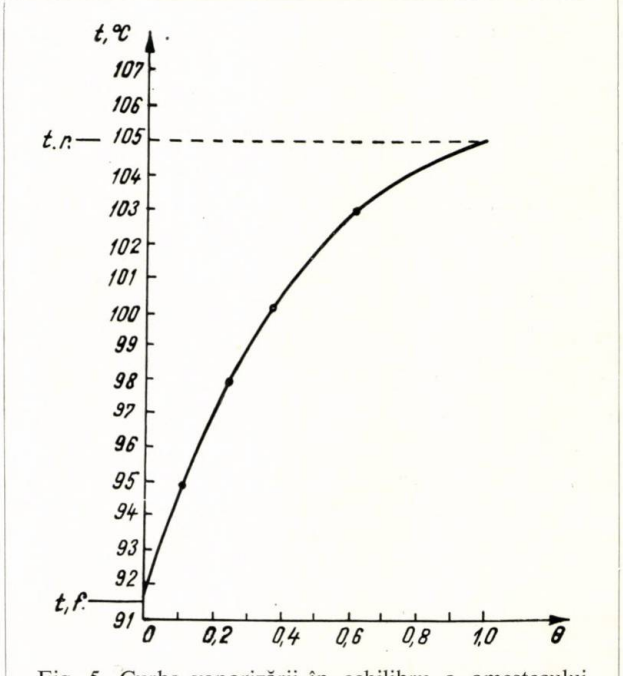


Fig. 5. Curba vaporizării în echilibru a amestecului multicomponent în coordonate temperatură — fracție vaporizată.

* Cele două funcții se pot rezolva și pe cale analitică, prin metoda iterațiilor, Newton [1], dar sînt necesare mai multe calcule, deoarece în acest caz ar trebui rezolvat sistemul:

$$F_1(\theta, t) + \frac{\partial F_1(\theta, t)}{\partial t}\,dt + \frac{\partial F_1(\theta, t)}{\partial \theta}\,d\theta = 0$$

$$F_2(\theta, t) + \frac{\partial F_2(\theta, t)}{\partial t}\,dt + \frac{\partial F_2(\theta, t)}{\partial \theta}\,d\theta = 0$$

În aceste două ecuații $dt = t_{n+1} - t_n$ și $d\theta = \theta_{n+1} - \theta_n$, unde indicii n și $n+1$ se referă la valoarea fixată și, respectiv, luată în calcul a variabilei respective.

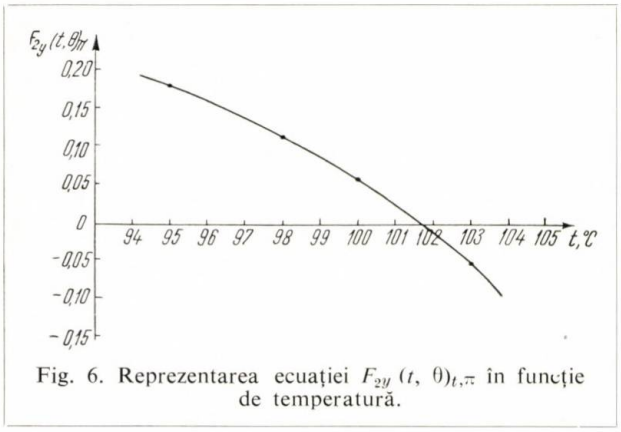


Fig. 6. Reprezentarea ecuației $F_{2y}(t, \theta)_{t,\pi}$ în funcție de temperatură.

C a z u l 2. *Amestecul conține unul sau mai mulți componenți nevolatili.* Este ușor de observat că pentru astfel de cazuri, în care m componenți ai amestecului au constanta de echilibru foarte mică ($K \overrightarrow{_{inv}} 0$), ecuația (28) se poate scrie:

$$F_{2x}(t,\ \theta)_\pi = \sum_{i=1}^{i=n-m} \frac{x_{oi}\, h^{t_{a_i},\pi_a}}{\theta\left(K_i^{t,\pi} H_{V_i}^{t,\pi} - h_{L_i}^{t,\pi}\right) - h_{L_i}^{t,\pi}} + \sum_{i=1}^{i=m} \frac{x_{oi\,nv}\, h^{t_{a_i},\pi_a}}{h_{L_i}^{t,\pi}(1-\theta)} - 1 = 0 \qquad (31)$$

Rezolvarea sistemului format din ecuațiile (17) și (31) se face calculînd ecuația (17) pentru cîteva valori ale temperaturii și cîteva valori θ alese între $\theta = 0$ și $\theta = 1 - \sum_{i=1}^{i=m} x_{oi\,nv}$. Prin reprezentarea valorilor ecuației (17) în funcție de θ se obțin perechile de valori $t-\theta$ pentru care se anulează ecuația (17). Pentru aceste perechi de valori $t-\theta$ se calculează ecuația (31). Reprezentarea valorilor permite determinarea temperaturii de echilibru a vaporizării la echilibru, în condițiile adiabate.

C a z u l 3. *Amestecul conține unul sau mai mulți componenți necondensabili.* De obicei, astfel de probleme se întîlnesc în cazurile vaporizării adiabate, în care temperatura finală de echilibru ($t < ta$) este rezultatul scăderii presiunii (cazuri întîlnite frecvent la prelucrarea hidrocarburilor prin răcire — condensare, în care răcirea se face prin efect de laminare). De fapt, aceasta este o condensare în echilibru, în condiții adiabate, pentru a cărei rezolvare se utilizează sistemul format din ecuațiile (19) și (32), obținută pe baza ecuației (27). Considerînd că tot amestecul inițial este în stare de vapori, se poate înlocui x_{oi} cu y_{0i}, și termenul $h^{t_{a_i},\pi_a}$ cu $H^{t_{a_i},\pi_a}$.

$$F_{2y}(t,\ \theta)_\pi = \sum_{i=1}^{i=n-m} \frac{K_i^{t,\pi}\, y_{oi}\, H^{t_{a_i},\pi_a}}{\theta\left(K_i^{t,\pi} H_{V_i}^{t,\pi} - h_{L_i}^{t,\pi}\right) - h_{L_i}^{t,\pi}} + \sum_{i=1}^{i=m} \frac{y_{oi\,nc}\, H^{t_{a_i},\pi_a}}{\theta\, H_{V_i}^{t,\pi}} - 1 = 0 \qquad (32)$$

Rezolvarea sistemului format din ecuațiile (19) și (32) se face tot pe cale grafică, după metodologia prezentată la cazul 2, cu deosebirea că în acest caz valorile lui θ se aleg între $\theta = 0$ și $\theta = 1$.

Se înțelege că ecuațiile deduse sînt utile și comod de rezolvat și pentru alte cazuri ale vaporizării în echilibru, în condiții adiabate. Uneori, sînt de rezolvat probleme în care se impune obținerea unei anumite fracții (procente) vaporizate, pentru condiții date de presiune, și se cere determinarea nivelului termic al amestecului inițial (problemă care se întîlnește atît în cazul vaporizării în echilibru, cît și în cazul condensării în echilibru).

În acest caz, se rezolvă ecuația (8) pentru presiunea π dată și fracția vaporizată θ impusă, variabilă fiind temperatura t. Se aleg valori arbitrare $t(t.f. < t < t.r.)$ și se calculează ecuația (8). Reprezentînd valorile ecuației (8) în funcție de valorile t, rezultă o curbă a cărei intersecție cu abscisa furnizează valoarea temperaturii la care se obține fracția de vaporizat θ impusă. Pentru a determina nivelul termic al alimentării necesar asigurării acestei fracții de vaporizat, se calculează ecuația (27) în care variabila este temperatura amestecului inițial. În consecință, pentru valoarea t determinată și valorile π, θ fixate, se rezolvă ecuația (27), presupunînd cîteva valori pentru t_a. Reprezentînd valorile calculate ale ecuației (27) în funcție de valorile t_a prezumate, se obține o curbă la a cărei intersecție cu abscisa se obține valoarea t_a căutată.

Se înțelege că problema aceasta poate fi rezolvată și prin aplicarea ecuațiilor (9) și (28) urmînd aceeași metodologie de calcul.

Exemplu de calcul. Un amestec de hidrocarburi în cantitate de 200 kmoli/h a cărui compoziție este dată în tabela 1, fiind în stare lichidă și avînd temperatura de 135°C, este supus unei vaporizări în echilibru, în condiții adiabate, la presiunea de 21 ata.

Se cere să se determine atît temperatura finală de echilibru, cît și cantitățile și concentrațiile componenților din cele două faze V și L.

Rezolvare. Se calculează mai întîi $t.f.$ și $t.r.$ ale amestecului multicomponent. După cum se vede din tabela 1, la presiunea de 21 ata, rezultă $t.f. = 91{,}5$°C și $t.r. = 105$°C.

Se aleg cîteva temperaturi cuprinse între $t.f.$ și $t.r.$, se citesc constantele de echilibru K_i [6] corespunzătoare acestor temperaturi (tabela 2) și se cal-

Tabela 1

	x_{oi}	A_i kmol/h	Temperatura de fierbere $K_i^{91,5°C,\ 2ata}$	$K_i x_{oi}$	Temperatura de rouă $K_i^{105°C,\ 2ata}$	y_{oi}/K_i
C_2	0,05	10	3,68	0,183	4,000	0,0125
C_3	0,15	30	1,60	0,239	1,880	0,0798
iC_4	0,20	40	0,86	0,171	1,040	0,1919
nC_4	0,60	120	0,68	0,407	0,845	0,7158
Total		200		1,000		1,0000

Tabela 2

t°C		95	98	100	103
$K_i^{t,21\ ata}$	C_2	3,76	3,84	3,90	3,98
	C_3	1,62	1,69	1,75	1,80
	iC_4	0,90	0,94	0,97	1,02
	nC_4	0,72	0,75	0,77	0,80

culează ecuația (8) pentru cîteva valori θ alese arbitrar (θ = 0,1; 0,4; 0,7 și 0,9).

Valorile ecuației (8) calculate pentru valorile temperaturii ca parametru și valorile θ alese arbitrar sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

t°C \ θ	0,1	0,4	0,7	0,9
95	0,0023	—0,0423	—0,0355	—0,0149
98	0,0375	—0,0190	—0,0244	—0,0114
100	0,0622	—0,0020	—0,0140	—0,0169
103	0,0965	0,0168	—0,0035	—0,0038

Valorile ecuației (8) din tabela 3 sînt redate grafic în figura 4, sub forma unor curbe $t = ct.$ Intersecțiile curbelor $t = ct$ cu abscisa furnizează valorile θ pentru care se anulează ecuația (8) deci se obțin perechile de valori t — θ care anulează ecuația (8).

Aceste perechi de valori t — θ, date în tabela 4 și redate grafic în figura 5, reprezintă curba *V.E.* a amestecului la presiunea de 21 ata, în coordonate temperatură — fracție vaporizată.

Tabela 4

t°C	θ	Ec. 27
95	0,108	0,1817
98	0,240	0,1100
100	0,375	0,0554
103	0,615	—0,0545

Pentru a calcula temperatura finală de echilibru se rezolvă ecuația (27) pentru perechile de valori t — θ din tabela 4. În acest scop se citesc entalpiile componenților [7], atît pentru temperaturile din tabela 4, cît și pentru temperatura inițială a amestecului t_a. De asemenea, se utilizează valorile constantelor de echilibru din tabela 2. Utilizînd aceste date, se calculează valorile ecuației (27) redate în tabela 4 și reprezentate grafic, în funcție de t (fig. 6), sub forma unei curbe, a cărei intersecție cu abscisa dă valoarea temperaturii finale de echilibru t = 101,75°C pentru care se citește din figura 4 valoarea θ = 0,495 (sau 49,5%).

Se calculează apoi cantitățile totale de vapori și lichid rezultate din vaporizarea în echilibru adiabată:

$$V = \Sigma V_i = A\theta = 200 \cdot 0{,}495 = 99 \text{ kmoli/h}$$

$$L = \Sigma L_i = A(1 - \theta) = 200 \cdot 0{,}505 = 101 \text{ kmoli/h.}$$

Pentru perechile de valori t = 101,75°C și θ = 0,495 se calculează ecuația (8).

$$\sum \frac{K_i x_{o_i}}{1 + \theta (K_i^{t,\pi} - 1)} - 1 = \frac{3{,}932 \times 0{,}05}{1 + 0{,}495(3{,}932 - 1)} +$$

$$+ \frac{1{,}79 \times 0{,}15}{1 + 0{,}495(1{,}79 - 1)} + \frac{0{,}99 \times 0{,}2}{1 + 0{,}495(0{,}99 - 1)} +$$

$$+ \frac{0{,}79 \times 0{,}6}{1 + 0{,}495\,(0{,}79 - 1)} - 1 = 0{,}0802 + 0{,}1928 +$$

$$+ 0{,}1990 + 0{,}5280 - 1{,}000 = 0$$

Se obțin fracțiile molare ale componenților în faza vapori, pe baza cărora se calculează apoi cantitățile din fiecare component în cele două faze la echilibru și concentrațiile componenților din faza lichidă (tabela 6).

Tabela 5

π ata	π = 21 ata								π_a = 35 ata
t°C	95		98		100		103		135
H_{V_i}; h_{L_i} / Component	H_{V_i} kcal/kg	h_{L_i} kcal/kg	H_{V_i} kcal/kg	h_{L_i} kcal/kg	H_{V_i} kcal/kg	h_{L_i} kcal/kg	H_{V_i} kcal/kg	h_{L_i} kcal/kg	h_{a_i} kcal/kg
C_2	206,1	159,5	207,5	161,1	208,7	162,0	210,6	163,4	181,5
C_3	192,8	151,5	194,4	156,7	195,3	158,7	197,0	160,0	175,5
iC_4	175,6	121,5	176,1	123,8	176,5	125,4	177,0	129,3	168,8
nC_4	189,4	125,2	189,9	127,2	190,3	128,7	191,2	131,5	157,0

Tabela 6

	A_i kmol/h	$K_i^{101,75°C,\ 21\ ata}$	y_i fr. mol	$V_i = V y_i$ kmol/h	$L_i = A_i - V_i$ kmol/h	$x_i = \frac{L_i}{L_i}$ fr. mol.
C_2	10	3,932	0,0802	7,92	2,08	0,0203
C_3	30	1,790	0,1928	19,08	10,92	0,1080
iC_4	40	0,990	0,1990	19,70	20,30	0,2007
nC_4	120	0,790	0,5280	52,30	67,70	0,6710
Total	200		1,0000	99,00	101,00	1,0000

Concluzii

Au fost deduse două funcții de două variabile (temperatura de echilibru t și fracția vaporizată θ) a căror rezolvare pe cale grafică permite calculul rapid al vaporizării în echilibru, în condiții adiabate, a amestecurilor multicomponente de hidrocarburi.

Dacă vaporizarea în echilibru se face la π și t date (neadiabat) funcția $F_1(t, \theta)_\pi$ devine funcție de o singură variabilă $F_1(\theta)_{\pi, t}$, a cărei rezolvare este foarte simplă.

Funcțiile deduse pot fi aplicate și pentru alte cazuri ale vaporizării (sau condensării) în echilibru, în condiții adiabate sau neadiabate.

NOTAȚII

A — cantitatea inițială de material supus vaporizării, kmol/h;

$H_{i}^{t_a, \pi_a}$ — entalpia componentului i în amestecul inițial* (ca vapori), kcal/kmol;

$H_{V_i}^{t, \pi}$ — entalpia componentului i în faza vapori V, kcal/kmol;

$h_{a_i}^{t_a, \pi_a}$ — entalpia componentului i în amestecul inițial (ca lichid), kcal/kmol;

$h_{L_i}^{t, \pi}$ — entalpia componentului i în faza lichidă L, kcal/kmol;

$K_i^{t, \pi}$ — constanta de echilibru a componentului i;

L — cantitatea de lichid rezultată din vaporizarea în echilibru, kmol/h;

π — presiunea la care se efectuează vaporizarea în echilibru, ata;

π_a — presiunea la care se află amestecul inițial, ata;

t — temperatura de echilibru a amestecului multicomponent, °C;

$t.f.$ — temperatura de fierbere a amestecului multicomponent, °C;

$t.r.$ — temperatura de rouă a amestecului multicomponent, °C;

t_a — temperatura inițială a amestecului, °C;

θ — fracția vaporizată ($\theta = V/A$);

V — cantitatea de vapori rezultată din vaporizarea în echilibru, kmol/h;

X_{o_i} — cantitatea din componentul i în amestecul inițial ($X_{o_i} = A \cdot x_{o_i}$), kmol/h;

x_{o_i} — concentrația componentului i în materialul inițial supus vaporizării în echilibru, fr. mol.

x_i — concentrația componentului i în faza lichidă L, fr. mol;

y_i — concentrația componentului i în faza vapori V, fr. mol;

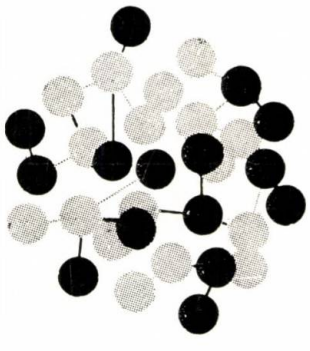
* În ecuațiile (25) și (32) se pot lua valorile entalpiilor în kcal/kg, deoarece fiecare termen al ecuațiilor reprezintă un raport de entalpii.

Indici

a — se referă la amestecul inițial supus vaporizării;
i — se referă la componentul i;
nc — se referă la componentele necondensabile;
nv — se referă la componentele nevolatile.

Bibliografie

1. Demidovici, B. P. și Maron, I. A. Osnovî vîcislitelnoi matematiki. Izd. Nauka. Moskva, 1970, p. 123—153.
2. Hengstebek, R. J. Distillation. Principles and Design Procedures. Reinhold Publishing Corporation New York 1961, p. 69—74.
3. Katz, D. L. Handbook of Natural Gas Engineering. Mc. Graw Hill, New York, 1959.
4. Robu, I. V. Procese și aparate de separare în industria petrolului și petrochimică. Ed. didactică și pedagogică, București, 1968, p. 129—137.
5. Strătulă, C. În: Petrol și Gaze, **18**, nr. 10, 1967, p. 549—544.
6. * * * N.G.A.A. Equilibrium Ratio Data Book, Tulsa, Oklahoma, 1957.
7. * * * A.P.I. Technical Data Book, Petroleum Refining, New York, 1966.



D. V. Iliescu și V. Gh. Vodă

INTERPRETAREA STATISTICO-MATEMATICĂ A REZULTATELOR UNOR MĂSURĂTORI ÎN ANALIZELE CHIMICE

În majoritatea cazurilor, măsurătorile obținute în analizele chimice se supun legii de repartiție normale $N(m, \sigma^2)$. Printre situațiile care fac excepție se pot cita măsurătorile cu privire la conținutul de impurități al unor soluții care se dispun după legi de repartiție asimetrice (deci nenormale). În situațiile în care există incertitudini cu privire la acest lucru, se poate aplica unul dintre criteriile cunoscute pentru verificarea normalității [1]. În ipoteza normalității datelor experimentale, avem la dispoziție un aparat statistico-matematic foarte dezvoltat cu care se pot interpreta aceste date. Practicienii chimiști sînt deseori interesați în determinarea erorii de analiză, în cunoașterea preciziei măsurătorilor respective, precum și în determinarea unui interval în care se găsește această precizie. Din punct de vedere statistico-matematic, aceste probleme se traduc prin construirea unor „intervale de încredere" pentru valorile teoretice m și σ^2 ce caracterizează populația normală respectivă.

Interval de încredere pentru medie

Cazul 1: se consideră că $x_1, x_2, \ldots x_n$ sînt rezultatele obținute prin măsurarea directă a unei anumite mărimi constante „m". Se consideră aceste rezultate independente între ele și se presupune că rezultatele posibile ale tuturor măsurătorilor $\xi_1, \xi_2 \ldots \xi_n$ se supun legii normale centrate în $M(\xi_i) = m$, $(i=1,2\ldots n)$ și cu aceeași împrăștiere $M(\xi_i - m)^2 = \sigma^2$ $(i=1,2\ldots n)$. Se știe că [2] media de selecție $\bar{x} = n^{-1} \sum_{i=1}^{n} x_i$ constituie o estimație a valorii m, care constituie media teoretică a populației normale $N(m, \sigma^2)$. Se mai știe [3], de asemenea, că variabila $\bar{\xi} = n^{-1} \cdot \sum_{i=1}^{n} \xi_i$ urmează o lege normală cu parametrii $N(m, \sigma^2/n)$. Din această cauză, probabilitatea ca eroarea medie $\bar{\xi} - m$ să nu depășească în valoare absolută un număr pozitiv dat, este:

$$\text{Prob.} \{ | \bar{\xi} - m | < \varepsilon \} = \Phi (z)$$

unde:

$$\Phi (z) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z \exp (-u^2/2)\, du, \text{ iar } z = \varepsilon / D (\bar{\xi})$$

unde prin $D (\bar{\xi})$ se înțelege abaterea-standard a variabilei. Ținînd cont că $D (\bar{\xi}) = \sigma / \sqrt{n}$, se obține: $z = \varepsilon \sqrt{n} / \sigma$.

Are loc deci inegalitatea:

$$| \bar{x} - m | < z \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

cu probabilitatea P (P se determină din ecuația $P = \Phi (z)$), care se mai poate scrie astfel:

$\bar{x} - z \frac{\sigma}{\sqrt{n}} < m < \bar{x} + z \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ cu probabilitatea P. Ea se interpretează astfel: cu o probabilitate dată P, intervalul $(\bar{x} - \varepsilon, \bar{x} + \varepsilon)$ acoperă valoarea m.

Intervalul respectiv poartă numele de „interval de încredere" $P\%$ pentru valoarea m (media teoretică). După cum se observă, în acest caz s-a presupus că toate măsurătorile au aceeași precizie, adică practic s-a considerat abaterea-standard a populației (σ) cunoscută.

Cazul 2. Deseori, în practică, în măsurătorile asupra unei anumite mărimi nu se cunoaște dispersia, acest lucru datorîndu-se unor cauze diferite. În acest caz, dispersia σ^2 (respectiv abaterea-standard) trebuie estimată din datele experimentale. Cea mai uzuală estimare a dispersiei teoretice σ^2 este dată de expresia:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2$$

În această situație (dispersia necunoscută), se știe că [2] intervalul de încredere $P\%$ pentru valoarea m se face cu ajutorul variabilei:

$$y = \frac{\bar{\xi} - m}{\left[\frac{1}{n(n-1)} \cdot \sum_{i=1}^{n} (\xi_i - \bar{\xi})^2 \right]^{1/2}}$$

care urmează o lege de repartiție Student. Densitatea de probabilitate este în acest caz:

$$f_s (t, n) = \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\sqrt{\pi (n-1)} \cdot \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \cdot \left(1 + \frac{t^2}{n-1}\right)^{-n/2}$$

unde Γ este funcția gama [2].
Are loc relația:

$$\text{Prob.} \{ | y | < t \} = \int_t^t f_S (t; n)\, dt.$$

Pentru P dat, se poate calcula valoarea $t = t\ (P; n)$ din ecuația:

$$\int_{-t}^{t} f_S\,(t\,;n)\ \mathrm{d}t = P,$$

astfel încît să se obțină inegalitatea:

$$\left|\frac{\bar{x} - m}{s/\sqrt{n}}\right| < t = t\ (P;n)$$

care constituie intervalul de încredere P % pentru m în cazul în care dispersia este necunoscută:

$$\bar{x} - t\frac{s}{\sqrt{n}} < m < \bar{x} + t\frac{s}{\sqrt{n}}$$

Este necesar să se facă următoarele observații:

a) cînd dispersia este cunoscută, pentru calculul valorii z din ecuația $P = \Phi\ (z)$ se folosesc tabelele legii normale de repartiție [4];

b) cînd dispersia este necunoscută, valoarea t se calculează din ecuația $\int_{-t}^{t} f_S\,(t;\ n) = P$ folosind tabelele repartiției Student [4].

Exemple de calcul

În lucrarea [5] se studiază metoda de dozare a ionului Cu^{++} fixat pe firele poliamidice—cord prin procedeul analizei Roentgen de fluorescență (A.R.F.).

În vederea determinării erorii relative de analiză, autorii aplică A.R.F. pe un număr de 20 de eșantioane dintr-o anumită probă-etalon (= 15,9 p.p.m. Cu)

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1. (Calculele au fost refăcute; în [5] apar o serie de erori de calcul).

Tabela 1

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X_i	1126	1126	1147	1113	1125	1142	1100	1132	1132	1129
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	1127	1113	1140	1110	1115	1127	1111	1146	1133	1118

Se obține: $\sum_{i=1}^{20} x_i = 22512$, de unde $\bar{x} = \frac{1}{20}\sum_{i=1}^{20} x_i = 1125{,}6.$

Utilizînd un calculator electronic de birou (Olivetti Programma 101) s-au obținut următoarele date:

$\sum_{i=1}^{20} (x_1 - \bar{x})^2 = 3100{,}9368$, $s^2 = 163{,}2072$, $t_{0{,}025;19} \cong 2{,}1$

$s = 12{,}7752$ $\quad \sqrt{20} = 4{,}4721$

(S-a folosit formula uzuală $s = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2$.

În cazul nostru: $I_m \equiv (1119,\ 6012;\ 1131,\ 5988)$.

Interval de încredere pentru dispersie

Se știe că dacă $\{x_1\ x_2, \ldots x_n\}$ constituie datele experimentale observate, atunci variabila aleatoare:

$$\tau = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{x_i - \bar{x}}{\sigma}\right)^2$$

este repartizată χ^2 (hi-pătrat) cu $(n - 1)$ grade de libertate [6]. Densitatea de probabilitate a acestei variabile este:

$$f\ (\tau) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right) 2^{\frac{n-1}{2}}} \cdot \tau^{\frac{n-3}{2}} \cdot e^{-\frac{\tau}{2}}, \quad \tau > 0.$$

După cum se vede, variabila τ este o funcție de datele de selecție x_i și de parametrul σ^2 care ne interesează, iar distribuția acestei variabile este independentă de acest parametru σ^2. Se pot, deci, determina două numere α și β, astfel încît:

$$\text{Prob.}\ \{\alpha < \tau < \beta\} = P$$

unde P este o probabilitate dată.

Ținînd seamă de expresia variabilei τ, se obține:

$$\text{Prob.}\left\{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{\beta} < \sigma^2 < \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{\alpha}\right\} = P.$$

În acest fel, s-a obținut intervalul de încredere p %.

$$\left(\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{\beta},\quad \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{\alpha}\right)$$

Pentru alegerea numerelor α și β se folosesc tabelele repartiției χ^2 [4] care dau probabilitățile, ca:

$$\text{Prob.}\ \{\chi^2 > \chi^2_P\} = \int_{\chi^2_P}^{\infty} f(\chi^2)\,\mathrm{d}\chi^2 = P.$$

Astfel, dacă se caută intervale de încredere 97% se poate lua:

$\beta = \chi^2_{0{,}985;\,\nu}$ și $\alpha = \chi^2_{0{,}015;\,\nu}$ (ν = nr. gradelor de libertate)

astfel încît aria cuprinsă între ordonatele punctelor α și β să fie egală cu 97%, iar ariile situate la stînga ordonatei lui α și la dreapta ordonatei lui β să fie egale fiecare cu 1,5%. Figura 1 ilustrează mai bine acest lucru.

Exemple de calcul

În cazul nostru:

$$\sum_{i=1}^{20} (x_i - \bar{x})^2 = 3100,\ 9368$$

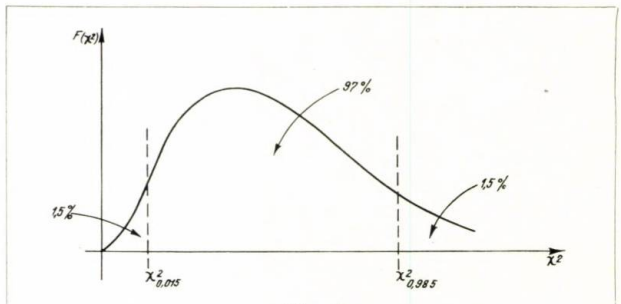


Fig. 1.

Vom constitui un interval de încredere 97%. Din tabela textului χ^2 se vor alege valorile α și β în felul următor:

$$\alpha = \chi^2_{0,015;\ 19} = 8,1$$
$$\beta = \chi^2_{0,985;\ 19} = 34,95$$

Așadar, intervalul de încredere 97% pentru dispersie este:

$$I_{\sigma^2} = \left(\frac{3100,\ 9368}{34,95},\ \frac{3100,\ 9368}{8,1}\right) = (88,7249;$$

382,8317).

ceea ce înseamnă că în 97% din cazuri intervalul I_{σ^2} acoperă valoarea reală a dispersiei.

Regiuni de încredere pentru ambii parametri

Pe baza faptului că media de selecție $\bar{x}$ și dispersia de selecție s^2 sînt două variabile aleatoare independente, în cazul în care $\{x_1, x_2 \ldots x_n\}$ provin dintr-o populație normală, se poate determina o *regiune R de încredere P%*, pentru ambii parametri, în felul următor [7]:
Se determină mai întîi numărul a_1, astfel ca:

$$\text{Prob.}\left\{-a_1 < \frac{\bar{x} - m}{\sigma / \sqrt{n}} < a_1\right\} = \sqrt{P}$$

și numerele a_2 și a_3, astfel ca:

$$\text{Prob.}\left\{a_2 < \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{\sigma^2} < a_3\right\} = \sqrt{P}$$

Probabilitatea ca punctul aleator (m, σ^2) să cadă în regiunea R se obține după regula de înmulțire a probabilităților evenimentelor independente; așadar:

$$\text{Prob.}\left\{-a_1 < \frac{\bar{x} - m}{\sigma^2 / \sqrt{n}} < a_1;\right.$$

$$\left. a_2 < \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_1 - \bar{x})^2}{\sigma^2} < a_3\right\} = P$$

Regiunea de încredere R se obține, deci, construind față de sistemul de axe $m0\sigma^2$ curbele de ecuație:

$$\sigma^2 = \frac{n}{a_1}(m - \bar{x})^2; \qquad \sigma^2 = \frac{1}{a_2}\sum_{i=1}^{n}(x_i - x)^2;$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{a_3}\sum_{i=1}^{n}(x_1 - \bar{x})^2$$

Se observă că prima ecuație este o parabolă tangentă axei Om în punctul $m = x$, iar ultimele două ecuații reprezintă două drepte paralele la axa Om (fig. 2).

Exemple de calcul

Se va construi o regiune de încredere 95% pentru ambii parametri. În cazul nostru, s-a ales $a_1 = 3,03$; $a_2 = \chi^2_{0,987;\ 19} \cong 7,5$; $a_3 = \chi^2_{0,012;\ 19} \cong 35$. Ținînd cont că $\bar{x} = 1125,6$, iar $\sum_{i=1}^{n}(x_1 - \bar{x}) = 3\,100,\ 9368$,

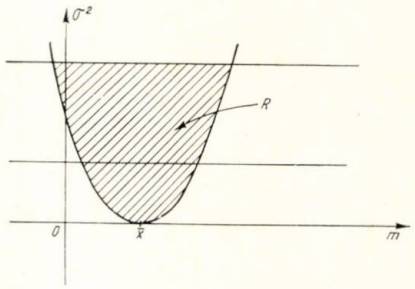


Fig. 2.

se obține:

$$\sigma^2 = 6,6006\,(m - 1125,6)^2;\ \sigma^2 = 413,4582$$
$$\sigma^2 = 88,5981$$

Interval de încredere pentru precizia măsurătorilor

Precizia măsurătorilor este dată de abaterea-standard σ. Pentru σ, intervalul de încredere P % are forma:

$$(1 - q)\,s < \sigma < (1 + q)\,s \qquad (q < 1).$$

unde s este abaterea-standard de selecție. El se obține în felul următor [8]:

Variabila: $\chi = \frac{1}{\sigma}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(\xi_i - \bar{\xi})^2}$ are densitatea de probabilitate:

$$f(t; n) = \frac{1}{2^{\frac{n-3}{2}}\,\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \cdot t^{n-2} e^{-\frac{t^2}{2}} \quad (n \geqslant 3,\ t \geqslant 0)$$

În acest caz: Prob. $\{t_1 < \chi < t_2\} = \int_{t_1}^{t_2} f(t; n)\,dt$.

Integrala de mai sus permite determinarea probabilității ca să avem inegalitatea $s - \varepsilon < \sigma < s + \varepsilon$ unde:

$s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(\xi_i - \bar{\xi})^2}$. Notînd: $q = \frac{\varepsilon}{s}$ se obține:

$$(1 - q)\,s < \sigma < (1 + q)\,s$$

care se mai scrie:

$$(1 - q)\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(\xi_i - \bar{\xi})^2} < \sigma <$$

$$< (1 + q)\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(\xi_i - \bar{\xi})^2}$$

sau:

$$\frac{\sqrt{n-1}}{1+q} < \frac{1}{\sigma}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(\xi_i - \bar{\xi})^2} < \frac{\sqrt{n-1}}{1-q} \quad (q < 1)$$

Tabela 2

n	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
95%	0,92	0,80	0,71	0,65	0,59	0,55	0,52	0,48	0,46	0,44	0,42	0,40	0,39	0,37
99%	1,62	1,38	1,20	1,08	0,98	0,90	0,83	0,78	0,73	0,70	0,66	0,63	0,60	0,58

Această inegalitate are forma $t_1 < \chi < t_2$ și, deci, se vede că în integrala de mai sus trebuie să luăm:

$$t_1 = \frac{\sqrt{n-1}}{1+q} \quad \text{și} \quad t_2 = \frac{\sqrt{n-1}}{1-q}$$

Fixîndu-ne o probabilitate P, deci dorind un interval de încredere P % pentru precizia măsurătorilor σ, se poate determina $q = q\,(P; n)$ din ecuația:

$$\int_{\frac{\sqrt{n-1}}{1+q}}^{\frac{\sqrt{n-1}}{1-q}} f\,(t;\ n)\ \mathrm{d}t = P$$

În tabela 2, se dau valorile lui q pentru $P = 95\%$ și 99% și $n = 7(1)\ 20$ extrase din lucrarea [8].

Se face observația că atunci cînd $q < 1$ în virtutea faptului că $\sigma > 0$, intervalul de încredere P % capătă forma:

$$0 < \sigma < (1 + q)\ s.$$

Exemplu de calcul

În cazul $n = 20$ și $P = 0{,}95$, se extrage din tabelă $q = 0{,}37$.

Deci:

$$(1—0{,}37)\ 12{,}7752 < \sigma < (1 + 0{,}37) \cdot 12{,}7752.$$

sau:

$$8{,}0483 < \sigma < 17{,}5020$$

care arată limitele de variație a preciziei măsurătorilor. Coeficientul de variație în acest caz este:

$$V = \frac{s}{\bar{x}} = 0{,}0113$$

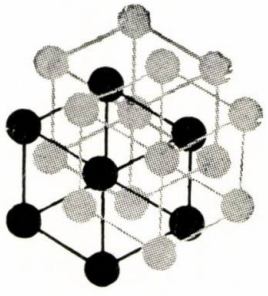
Dacă se va considera formula erorii propriu-zise dată în [5], atunci rezultă că:

$$\text{eroarea} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot t_{0{,}025;\,19} = 0{,}0113 \cdot 2{,}1 = 0{,}02373$$

deci eroarea ar fi de aproximativ 2,4%.

Bibliografie

1. Ciucu, Gh. și Craiu, V. Teoria estimației și verificarea ipotezelor statistice. Ed. didactică și pedagogică, 1968, București.
2. Ciucu, Gh. și Craiu, V. Introducere în teoria probabilităților și statistica matematică, Ed. didactică și pedagogică București, 1971.
3. Craiu, V. Valori medii. Gazeta matematică, Seria A 7/1968.
4. Bolșev, L. N. și Smirnov, N. V. Tabliți matematiceskoi statistiki Moskova, 1965.
5. Irimieș, P. și Rez, T. În: Chimie Analitică, **1**, nr. 3, iul — sept. 1971, p. 159—165.
6. Craiu, V. Repartiții continue. Gazeta matematică Seria A nr. 5/1970.
7. Ionescu, H. M. Statistica matematică, Ed. didactică și pedagogică, București, 1962.
8. Rumshiskii, L. Z. Elementi teorii veroiatnostei, Fizmatghiz, Moskva 1963.



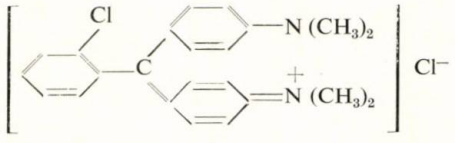
Cecilia Constantinescu

Studiul spectrofotometric al reacției ionului Tl (III) cu astrazonblau 5 GL

Studiile întreprinse prin cercetarea comportării compușilor rezultați din reacțiile taliului (III) cu reactivi organici au dus la stabilirea unor noi metode de analiză a ionului Tl (III).

Anionul complex $[Tl\ Br_4]^-$ dă o combinație insolubilă cu cationul colorantul trifenilmetanic astrazonblau 5GL în soluție acidă și care se extrage în solvenți organici.

Formula colorantului este următoarea:



S-au studiat spectrofotometric factorii care condiționează desfășurarea optimă a reacției.

Partea experimentală

Reactivi și aparatură

Soluție $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ Tl $(NO_3)_3 \cdot 3\ H_2O$ · în apă
Soluție 0,4%.
Soluție 64% acid bromhidric.
Benzen + metiletilcetonă în proporție de 2/1.
Pîlnii de separare de 50 cm³, balonașe cotate.
Spectrofotometrul VSU 1, Beckman.

Modul de lucru

În pîlnii de separare de 50 cm³ se introduc probe de 0,5—2 cm³ soluție de Tl (III), 1 ml astrazonblau 5GL 0,4% 1,5 ml HBr 64%, ca aciditatea să fie 2N. Se completează cu apă în fiecare probă, astfel încît volumul total apos să fie de 10 cm³. Probele se agită un minut cu 10 ml amestec de benzen și metiletilcetonă (2: 1). Faza organică, colorată în albastru, se trece la balon cotat și se fotometrează la $\lambda =$ = 620 nm față de proba-martor, care se pregătește în mod analog, cu deosebirea că în locul soluției de taliu se adaugă apă distilată.

Studierea condițiilor de reacție

1. *Determinarea spectrelor de absorbție electronică* s-a făcut la aparatul Beckman cu înregistrare automată. În figura 1 se vede că tetrabromtalatul de astrazonblau 5GL prezintă o absorbție maximă la lungimea de undă de 620 nm (curba *I*). La aceeași lungime de undă, absoarbe și proba-martor (curba *II*). Din variația extincției cu lungimea de undă se vede că structura colorantului rămîne neschimbată în combinația obținută.

2. *Solventul* care dă cea mai bună extincție s-a găsit prin încercarea unor solvenți, ca: benzen, metiletilcetonă, acetonă, etilcetonă, izobutilmetilcetonă, ciclohexanonă, dînd fiecare un anumit coeficient molar de extincție. Combinația complexă tetrabromtalatul de astrazonblau 5GL este extrasă cel mai bine de amestecul de benzen și metiletilcetonă în raportul de 2: 1 (tabela 1).

Tabela 1

ALEGEREA SOLVENTULUI

Nr. crt.	Solventul	$E^{620}_{1cm^2}$
1	Benzen	0,035
2	Benzen + etilcetonă 2: 1	0,083
3	Benzen + acetonă 2: 1	0,072
4	Benzen + metiletilcetonă 2: 1	0,628
5	Benzen + izobutilmetilcetonă 2: 1	0,510
6	Benzen + ciclohexanonă 2: 1	0,06

3. *Aciditatea soluției apoase* influențează asupra formării și extracției combinației complexe amintite.

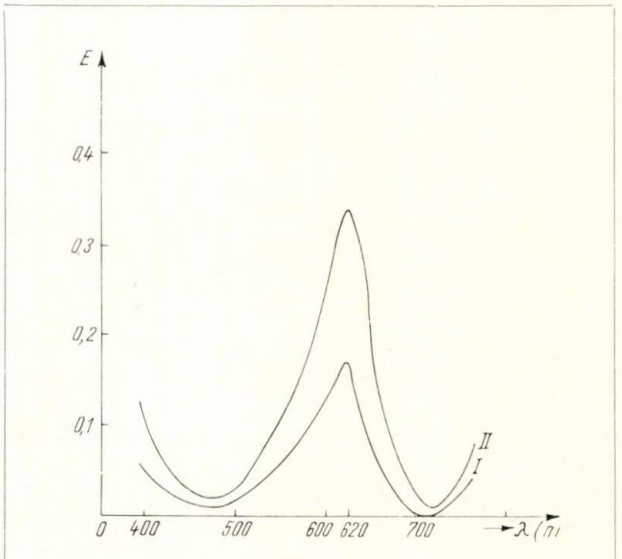


Fig. 1

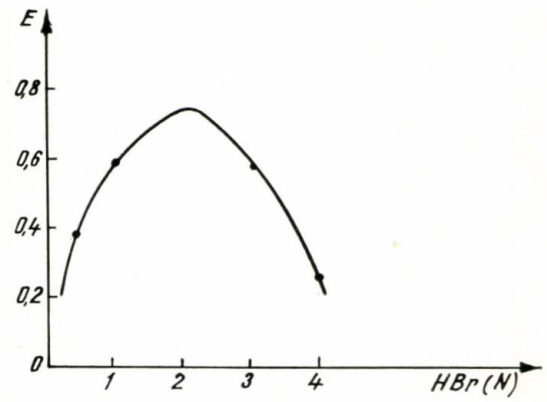


Fig. 2

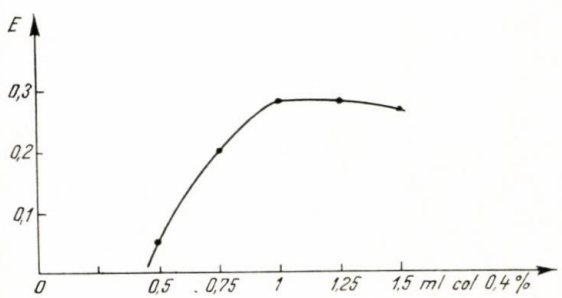


Fig. 3

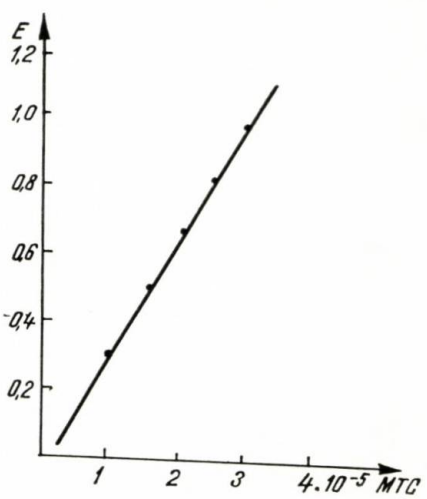


Fig. 4

S-a variat aciditatea de la 0,5N la 4N HBr (fig. 2), menținînd constanți ceilalți parametri, astfel ca volumul total apos să fie 10 cm³. S-a constatat că extincția maximă se obține pentru o concentrație a soluției de 2N HBr.

Folosind HCl reacția nu are loc.

4. *Concentrația reactivului astrazonblau 5GL* influențează formarea și extracția combinației complexe. Extincția extractelor organice crește o dată cu concentrația colorantului, domeniul optim de obținere a complexului fiind situat la $1,5 \cdot 10^{-4}$M. Această concentrație a fost păstrată în determinările ulterioare (fig. 3).

S t a b i l i t a t e a c o m p u s u l u i tetrabromtalat de astrazonblau 5GL a fost urmărită măsurînd la un interval de 2 ore extincția compusului în benzen + metiletilcetonă (2: 1). S-a constatat că abia după 22 de ore densitatea optică descrește.

5. *Variația extincției în funcție de concentrația taliului*, prezentată în figura 4, arată că legea Lambert-Beer este respectată între limitele 1,02 și 6,7 μ g/cm³.

Coeficientul molar de extincție este de 30 000.

6. *Determinarea raportului de combinare a anionului* $TlBr_4^-$ *cu cationul astrazonblau 5GL.* S-a determinat puritatea colorantului prin metoda precipitării cu o soluție de $K_2Cr_2O_7$ [10]. După o prealabilă purificare și recristalizare, s-a ajuns la o puritate de 73,95%. Ținîndu-se seamă de acest lucru, s-au preparat două perechi de soluții izomolare de concentrații $1,5 \cdot 10^{-4}$ și 3.10^{-4}M. Folosind metoda variațiilor continue [12—17], se constată (fig. 5) că maximile densităților optice sînt la raportul 1: 1, adică un anion $[TlBr_4]^-$ reacționează cu un singur cation de astrazonblau 5GL, ceea ce înseamnă că o singură grupare amino funcționează cationic:

$$Tl(NO_3)_3 + B^+Cl^- + 4HBr \rightarrow B^+[TlBr_4]^- + HCl + 3HNO_3$$

7. *Constanta de instabilitate*

Pentru aproximarea constantei de instabilitate s-au folosit două perechi de soluții neizomolare [a) $1,510^{-4}$ MTl și $1,10^{-3}$ M col., b) 3.10^{-4} MTl și 1.10^{-3}M col.], după metoda J o b [6], care se aplică și la sistemele bifazice [7], în cazul complecșilor cu raportul molar 1: 1. Rezultatele experimentale sînt trecute

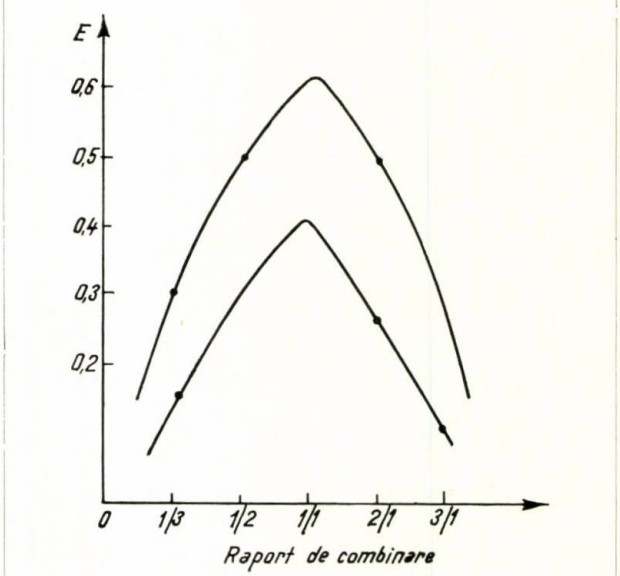


Fig. 5

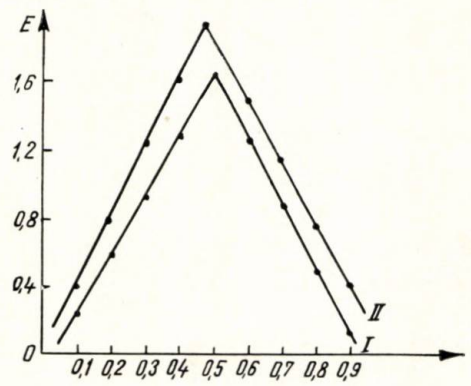


Fig. 6

în figura 6, iar valorile lui x rezultate din graficele din figura 6 corespunzătoare maximelor curbelor s-au introdus în relația:

$$K_i = \frac{G[(1+p)\,x - 1]^2}{(p-1)(1-2x)}$$

în care G este concentrația molară a metalului, iar

$$p = \frac{G' \text{ (conc. molară a colorantului)}}{G \text{ (conc. molară a metalului)}}$$

În tabela 2 sînt date valorile constantelor de instabilitate calculate. Se constată o bună stabilitate a ionului complex în prezența colorantului folosit. Rezultatul concordă cu reacții asemănătoare ale taliului [11] și constituie o bună premisă pentru aplicații analitice.

Tabela 2

DETERMINAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE

Nr. crt.	Concentrația molară		$P = \frac{G'}{G}$	$X_{max.}$	K
	Tl (III)	Astrazon-blau 5GL			
1	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3} M	6,66	0,48	$4{,}7 \cdot 10^{-5}$
2	3.10^{-4}	10^{-3} M	3,33	0,49	$8{,}3 \cdot 10^{-5}$
					Valoarea totală $K = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$

8. *Interferența ionilor străini*

S-au folosit condițiile optime de reacție stabilite, adăugîndu-se cîte 1 cm³ soluție 1.10^{-3} M din soluțiile apoase ale următoarelor metale: Ga(III), In(III), Fe(III), Sb(III). Măsurîndu-se extincția față de probamartor (lipsind orice metal) s-a stabilit că Fe(III) și In(III) interferă mai mult ca celelalte. Rezultatele sînt prezentate în tabela 3.

Tabela 3

INTERFERENȚA

Nr. crt.	Tl (III) introdus, μ g	Ioni străini adăugați		Extincția
		ionul	μ g	
1	20,4	—	—	0,142
2	20,4	Fe(III)	56	1,04
3	20,4	In(III)	115	0,782
4	20,4	Ga(III)	70	0,240
5	20,4	Sb(III)	122	0,286

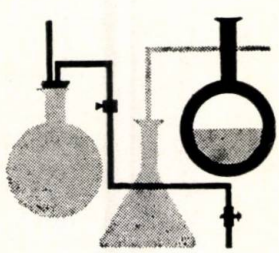
Concluzii

S-au studiat condițiile optime de obținere a combinației complexe a $[TlBr_4]^-$ cu colorantul astrazonblau 5Gl formînd tetrabromtalatul de astrazonblau 5Gl insolubil în apă și care se extrage în solvenți organici (B + MEC 2: 1), pe care îi colorează în albastru.

Reacția este sensibilă, rapidă și precisă. Cunoscînd posibilitățile de eliminare a interferențelor, reacția poate fi recomandată în scopuri analitice ca metodă spectrofotometrică.

Bibliografie

1. Kovalenko, P. N. și Shehemelova, G. G. În: Teknol. Pokrytii Metallov i Metody Kontrolya Proizv, Sbornik, **5**, 1962, p. 169.
2. Woolley, J. F. În: Analyst, **83**, 1958, p. 477–479.
3. Efremov, G. V. și Gallin, V. A. În: Uchenie Zap. Leningrad Gomdarst. Univ. im. A. A. Zhdanova, **291**, Ser. Kim. Nauk. **15**, 1957, p. 82–86.
4. Voskrenskaya, N. T. În: Zhur. Anal. Khim., **11**, 1956, p. 595.
5. Job, P. Justue Leihigs. Ann. Chim. **10**, nr. 9, 1928, p. 113.
6. Irving, N. și Pierce, T. B. În: Y. Chem. Soc. 1959, p. 2 565.
7. Popa, Gr. și Paralescu, I. În: Rev. Chim. **21**, 1970, p. 43.
8. Popa, Gr., Pătroescu, C. și Costache, G. M. În: Rev. Chim. (sub tipar).
9. Popa, Gr., Pătroescu, C. și Constantinescu, C., În: Rev. Chim. (sub tipar).
10. Lastovskii, R. P. și Vainștein, Io. I., Tehniceskii analiz v proizvodstne promejutocinih produktov i Krasitelei Grosndarstvennoe naucino-tehniceskoe, izdatelistvo himicescoi literaturi, Moskva, 1958.
11. Popa, Gr., Ri Zin Su și Pătroescu, C. În: Rev. Chim. **12**, 1967, p. 969.



N. Blakebrough

EFECTELE AGITĂRII ÎN SISTEMELE BIOLOGICE*

Operaţia de agitare este o operaţie uzuală, care are drept scop realizarea unei repartiţii omogene a componentelor unui sistem. Ea se realizează, de obicei, în vase cilindrice verticale, prevăzute cu un rotor agitator. În funcţie de faptul dacă vasele sînt sau nu dotate cu şicane, dacă rotorul este simplu sau multiplu, apar diferenţe între schemele de circulaţie a materialului în interiorul vasului, diferenţe între numărul şi posibilităţile de interacţiune dintre zonele de circulaţie create şi, deci, diferenţe între calitatea proceselor de amestecare. Cu aplicare la sistemele biologice de importanţă industrială, procesul de agitare trebuie să ţină seama de o serie de factori direct corelaţi cu natura reacţiilor biologice. Prezenţa gazelor în sistem influenţează în mod direct performanţele agitatorului. Acelaşi lucru se poate spune despre caracteristicile fizice ale mediului nutritiv, precum şi despre variaţia acestora pe parcursul procesului datorită înmulţirii şi activităţii metabolice a microorganismelor. În această ordine de idei pot fi menţionate, de exemplu, reducerea viscozităţii mediului prin epuizarea constituenţilor nutritivi, creşterea viscozităţii mediului, prin dezvoltarea unor polimeri extracelulari sau filamentari şi apariţia unor caracteristici nenewtoniene, în special a pseudoplasticităţii. Pe de altă parte, efectul agitatorului trebuie privit sub aspectul razei pe care el poate preveni epuizarea totală a componentelor nutritive sau acumularea unor produse inhibitoare, precum şi sub aspectul efectului de forfecare, care, pe de o parte asigură o dispersie fină a reactanţilor gazoşi, favorizînd transferul de masă, iar pe de alta poate afecta profund dimensiunile şi forma agregatelor celulare. Operaţia de agitare mai are rolul de a regla şi temperatura sistemului biologic la o valoare controlată, asigurînd disiparea căldurii generate de activitatea metabolică a microorganismelor spre curentul de gaze şi spre pereţii vasului sau ai serpentinelor de răcire.

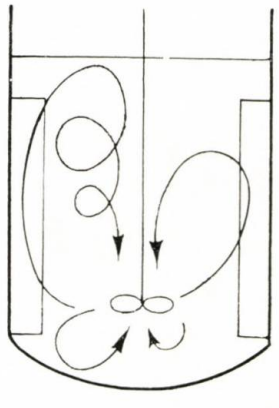


Fig. 1. Reprezentarea schematică a traiectoriei particulelor.

Calitatea proceselor de agitare

Sub aspect static, un proces de agitare poate fi considerat perfect dacă realizează într-un sistem dat o stare de concentraţie egală în orice punct al acestui sistem. Afirmaţia nu este adevărată pentru orice unitate de volum decît în cazul sistemelor de dispersie moleculară; în cazul suspensiilor, ea se limitează la unităţi de volum mai mari decît dimensiunea particulei solide suspendate. Sub aspect dinamic, un proces de agitare poate fi considerat perfect dacă o componentă ce se adaugă în sistem în timpul procesului se repartizează instantaneu şi omogen în întreg volumul dat. În sistemele reale, acest lucru este irealizabil şi, de altfel, nenecesar. Ceea ce se cere unui proces de agitare este ca variaţia compoziţiei de la un punct la altul al sistemului să nu conducă la efecte negative asupra reacţiilor desfăşurate în reactor. În unele sisteme, în special cele continue, prezintă importanţă distribuţia timpilor de agitare ştiut fiind că traiectoria parcursă de particule în interiorul vasului diferă în funcţie de locul şi de modul de desprindere a acestora de pe paletele rotorului, (fig. 1), ceea ce joacă un rol important în distribuţia pe vîrste a celulelor şi în vîrsta medie a culturii.

În consecinţă, dacă în sistemele biologice un proces perfect de amestecare poate fi definit printr-un anumit grad de omogenitate după atingerea căruia orice intensificare a procesului nu mai aduce efecte binefăcătoare asupra activităţii sistemului, criteriile care vor satisface această condiţie vor fi: timpul mediu de retenţie şi distribuţia timpilor de recirculaţie, care la rîndul lor pot varia între limite largi de la un sistem la altul.

Efectele factorilor hidrodinamici

Procesul de agitare în suspensie este un proces complex, strîns legat de fluxul total de fluid generat de rotorul agitatorului şi de nivelurile de turbulenţă

* Preluat din: The Chemical Engineer, nr. 258, 1972, p. 58.

create de aceasta. În general, rotorul produce în imediata sa vecinătate niveluri medii și mari de turbulență, care se transmit în întregul vas dacă viscozitatea sistemului este scăzută. În condiții de viscozitate ridicată sau de pseudoplasticitate, nivelurile de turbulență se amortizează o dată cu îndepărtarea de rotor. O dată cu creșterea viscozității crește și conținutul total de gaze din sistem, și aceasta reduce forța transmisă de rotor, ceea ce are efecte dăunătoare asupra calității procesului de agitare și a procesului de transfer de masă. În condiții de pseudoplasticitate, aceste efecte negative sînt și mai accentuate; viscozitatea fiind invers proporțională cu viteza de forfecare, care scade cu distanța față de rotor, în imediata apropiere a rotorului se formează zone de viscozitate redusă, prin care gazele alimentate își creează canale preferențiale de scurgere, afectînd productivitatea și randamentul sistemului. În unele cazuri, creșterea viscozității se poate datora creării unor zone cu o viteză de circulație scăzută sau chiar nulă (fig. 2), ceea ce duce la o limitare a transferului de masă spre și dinspre zonele cu agitare corectă, iar sistemul se comportă ca două reactoare independente.

Factorii hidrodinamici influențează starea de agregare și gradul de compactitate al agregatelor celulare. În anumite condiții hidrodinamice se formează „agregate dinamice", bile sau pelete, care se dezintegrează în momentul încetării agitării, sau agregate multicelulare individuale, care nu se dezintegrează la încetarea agitării, dar se strîng în roiuri discrete, care se redispersează la intrarea în zona rotorului (fig. 3).

Dimensiunea acestor agregate individuale și roiuri este foarte importantă atît sub aspect biologic (procesele de transfer de masă fiind procese de difuziune) cît și sub aspect reologic. Caracteristicile reologice determină, la rîndul lor, frecvența de recirculare a roiurilor prin zona rotorului și, deci, frecvența de contact al celulelor cu curentul principal de fază lichidă. Sub acest aspect, viteza de agitare sau de recirculare devine factorul determinant al vitezei de reacție.

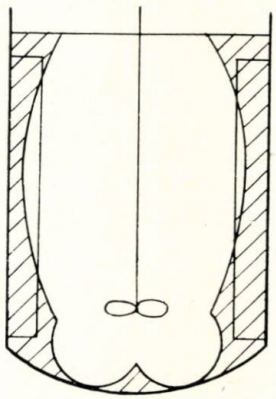


Fig. 2. Zone cu agitare slabă.

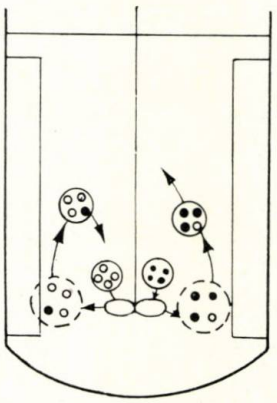


Fig. 3. Formarea și dispersarea agregatelor dinamice multicelulare.

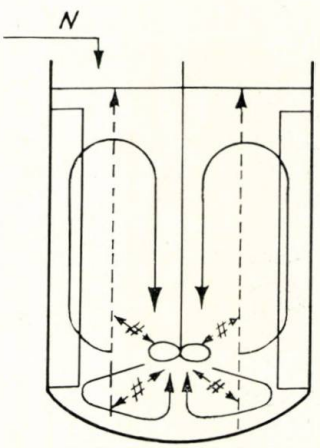


Fig. 4. Schema de circulație într-un reactor cu barbotare și agitare:
1-fluxul de suspensie; *2*-fluxul de gaze; *3*-schimbul de substanță între zone.

Efectele parametrilor cinetici

Un reactor de barbotare cu agitator, de tipul celui discutat, prezintă, chiar dacă funcționează cu șarjă discontinuă, unele caracteristici comune cu ale reactorului continuu, prin faptul că alimentarea și evacuarea produselor gazoase se fac continuu; uneori, este continuu și adaosul de reactivi pentru menținerea echilibrului metabolic. Un sistem poate fi considerat bine agitat dacă timpii de recirculare sînt, ca ordin de mărime, mult mai mici decît timpul de retenție în sistem; în această situație, caracteristicile cinetice ale procesului se apropie de cele ale unui sistem perfect. În ceea ce privește curgerea gazelor, condiția menționată nu este obligatorie, în special în cazul sistemelor cu viscozitate mare, în care viteza de circulație este mică, dar ea este de primă importanță pentru fluxul de suspensie. Multe reacții biologice sînt de ordinul zero în raport cu concentrația substratului nutritiv, pînă la conținuturi foarte mici, și, sub acest aspect, nu este prea dificil de a se asigura o concentrație totală de substrate nutritive, superioară nivelurilor minime admisibile. Dar, cu toate acestea, în cazul unei agitări prea slabe, pot apărea deficiențe locale, fie sub forma unei lipse de oxigen, fie sub forma unei acumulări de produse de reacție, care pot inhiba sau devia activitatea biologică spre alte procese.

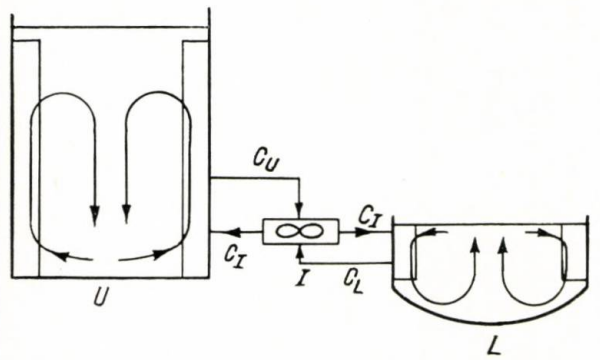


Fig. 5. Schema de circulație a adaosului de substanțe nutritive într-un reactor cu șarjă discontinuă.

Un proces ideal de agitare implică ideea comportării reactorului ca un tot unitar. Acest lucru nu corespunde întotdeauna realității, în special în cazul sistemelor cu o viscozitate mare. Într-un vas cu un singur agitator se formează de obicei două zone de agitare, una deasupra și alta dedesubtul rotorului. Între aceste două zone apare un schimb de substanță numai în momentul în care materialul, care părăsește rotorul, este accidental dirijat spre altă zonă. Într-un sistem în care toți reactivii sînt prezenți de la bun început, cele două zone se comportă identic, rezultatul final fiind egal cu cel obținut în două reactoare independente, de aceeași capacitate. Situația se schimbă dacă alimentarea este continuă, de exemplu: alimentare continuă cu substrat nutritiv deasupra rotorului și alimentare continuă cu aer, în imediata apropiere a bazei rotorului.

Aerul proaspăt se amestecă cu cel provenit din diferitele zone ale reactorului și se distribuie, la noua compoziție de amestec, aproximativ proporțional cu viteza relativă a curentului de suspensie din fiecare zonă. În principiu, pînă nu apare o dezechilibrare a curenților de suspensie, nu trebuie să apară modificări în compoziția gazelor. Situația se prezintă diferit în ceea ce privește substanțele nutritive introduse deasupra rotorului, cînd pot fi deosebite trei zone distincte (fig. 5).

Soluția nutritivă intră în zona superioară U în care are loc dispersarea și diluarea pînă la concentrația C_n, ea trece apoi în zona rotorului I, unde se amestecă cu restul materialului, cu concentrație C_L, provenit din zona de sub rotor. Materialul rezultat, cu concentrația C_I, se redistribuie apoi între cele două zone. Astfel, în zona superioară, concentrația de elemente nutritive rămîne întotdeauna mai mare decît în zona inferioară, iar nivelul de concentrație depinde de viteza de alimentare, viteza de agitare și de activitatea microorganismelor. Eficiența activității microbiologice depinde, la rîndul său, de faptul dacă concentrația din fiecare zonă în parte scade sau nu sub nivelul în care activitatea variază în funcție de concentrație. În reactoarele cu agitator multiplu, efectul este cumulativ, și în cazul alimentării într-un singur punct, apare un gradient de concentrație.

Alta este situația într-un reactor în care se formează zone de stagnare, în special la șarjele vîscoase. Această situație poate fi redată, ca în figura 6, prin două reactoare separate, dintre care reactorul M realizează o agitare corespunzătoare, iar reactorul S este neagitat. În această situație, între zone nu se va produce practic nici un schimb dinamic de microorganisme, iar schimbul de substanțe nutritive și de produse de reacție se va face numai prin difuziune.

În cazul cel mai fericit, acest lucru se va concretiza printr-o scădere a productivității, dar atunci cînd se epuizează oxigenul, situația devine critică, căci lipsa de oxigen poate provoca moartea rapidă și autoliza organismelor principale sau comutarea pe procese anaerobe a organismelor secundare.

Modelarea

Cei mai importanți parametri ce trebuie luați în considerare la trecerea la o scară diferită de producție sînt: viteza de circulație a fluidului, gradul de turbulență și turația rotorului. Dacă, la orice scară de producție, vasele își păstrează similitudinea geometrică, iar puterea pe unitatea de volum poate fi menținută constantă, viteza de circulație și turația rotorului, raportate la unitatea de volum, scad odată cu creșterea scării de lucru; gradul de turbulență scade, iar rezultatul final este o reducere a vitezei de amestecare. Apar, de asemenea, o scădere a vitezei medii de forfecare și o creștere a vitezei maxime de forfecare. Pînă la un anumit punct, echilibrul între acești parametri poate fi menținut, variind geometria vasului sau a rotorului, fără a fi, însă, posibilă o respectare strictă a condițiilor hidrodinamice la toate scările de producție. Cele mai importante abateri se constată la viteza totală de agitare, la distribuția timpilor de circulație și la dimensiunea agregatelor celulare, cu toate efectele pe care le are asupra reologiei sistemului. Se poate spune că calitatea agitării este o funcție de scara de producție.

Considerații cu privire la proiectarea instalațiilor

Indiferent de faptul dacă un reactor cu agitator urmează să fie exploatat în șarjă continuă sau discontinuă, faza de pornire este discontinuă. Pe acest motiv s-a convenit ca schemele de funcționare să fie analizate întîi sub aspectul șarjării discontinue, și numai după aceasta, sub aspectul funcționării cu șarjă continuă. Într-o operație convențională de șarjare discontinuă, vasul, alimentat cu o cantitate suficientă de mediu nutritiv și inoculat cu microorganisme, este supus unei agitări și aerări. În cazul organismelor unicelulare cu o tendință redusă de agregare este, de obicei foarte ușor să se asigure un nivel de agitare corespunzător, chiar și după creșterea concentrației microorganismelor, iar operația poate continua în aceleași condiții pînă la limitarea activității microorganismelor prin alți factori, neasociați cu forma și caracteristicile funcționale ale utilajului. Atunci însă cînd apar agregate celulare sau se modifică parametrii reologici ai sistemului, trebuie să se țină seama că activitatea biologică poate fi frînată prin zonarea reactorului și reducerea transferului de masă, așa cum s-a arătat.

În procesele continue, fiecare element material intrat în sistem apare la un moment dat, la ieșirea

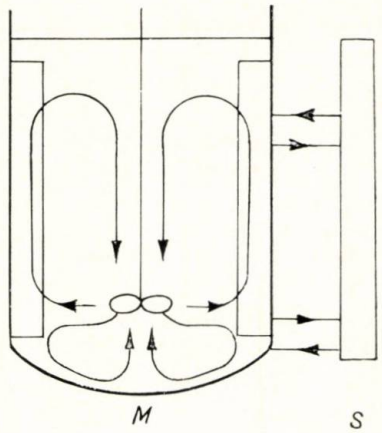


Fig. 6. Influența zonelor de stagnare.

din reactor, fie în stare reacționată, fie în stare inițială. Trecerea materialului prin reactor este un proces aleatoriu, caracterizat prin curba de distribuție a timpilor de circulație și durata de retenție în sistem, care, la rîndul lor, se manifestă în mod direct asupra randamentului sistemului. Lățimea benzii de împrăștiere a timpilor de retenție și, legat de aceasta, proporția de material rămasă în sistem un timp diferit — mai mare sau mai mic decît cel necesar reacției — crește o dată cu scăderea calității procesului de agitare. Există cîteva elemente de concepție care trebuie respectate în realizarea fizică a utilajelor. Forma vasului și a rotorului trebuie să constituie un factor de echilibrare a efectelor de zonare și a curbei de distribuție a timpilor de retenție. Poziția punctelor de alimentare cu reactivi și de evacuare a produselor, ca și distanța între ele sînt determinante pentru gradientul de concentrație, sensul lui, compoziția materialului evacuat etc. Este de la sine înțeles că un sistem de reactor cu rotor multiplu și o distanță mare între punctul de alimentare și cel de evacuare se poate apropia ca performanțe de un reactor cu funcționare în bloc, ca urmare a vitezei mari de recirculare a microorganismelor și a zonării pe porțiuni scurte.

Aspecte biologice

Pentru dezvoltarea populației microbiene trebuie luate în considerare două caracteristici importante pentru lucrările de proiectare și control, și anume: natura aleatorie a procesului de reproducere a microorganismelor, concretizată prin curba de distribuție a vîrstei celulelor, și dezechilibrul constituenților celulari în condițiile unei creșteri rapide. Curba de distribuție a vîrstei celulelor poate fi influențată, într-un proces continuu, de distribuția timpilor de circulație, iar echilibrul compoziției celulare depinde și el de calitatea procesului de agitare.

Pentru controlul în sistemele continue au fost adoptate două sisteme, cel chemostatic, în care, toți constituenții sînt menținuți în exces, cu excepția unuia, a cărui concentrație se reglează la nivelul în care activitatea biologică este dependentă de concentrație, și cel turbidostatic, în care se realizează o creștere nerestrictivă a celulelor într-un exces de constituenți nutritivi, la o viteză controlată de curgere prin sistem, iar concentrația se măsoară turbidimetric. În ambele sisteme alegerea punctului sensibil de prelevare a probelor este de maximă importanță.

Cercetări în viitor

În prezent apar două orientări promițătoare pentru cercetările viitoare. Una este legată de dezvoltarea unor metode de investigare și de previziune a calității proceselor de agitare și a curbei de distribuție a timpilor de retenție, în special în condiții nenewtoniene, iar a doua de sensibilitatea anumitor sisteme biologice, ca punct de plecare pentru sistemele perfecte de agitare continue și discontinue și identificarea sistemelor deosebit de sensibile la variația calității procesului de agitare și a scării de producție.

Bibliografie

1. Bischoff, K. B. În: Ind. Eng. Chem. **68**, 1966, p. 11, idem ibid., p. 18.
2. Blakebrough, N. și Sambamurthy, K. În: Biotechnol. & Bioeng., **8**, 1966, p. 25.
3. Bull, D. N. și Kempe, L. L. În: Biotechnol & Bioeng, **12**, 1970, p. 273.
4. Calderbaule, P. H., Blakebrough, N. (Ed). Biochemical and Biological Engineering Science (New York, London, Academic Press), **1**, 1967, p. 102.
5. Erickson, L. E., Humphrey, A. E. și Prokop, A. În: Biotechnol & Bioeng, 1969, **11**, p. 449.
6. Erickson, L. E. și Humphery, A. E. În: Biotechnol & Bioeng, **11**, 1969, 467, idem, ibid. 489.
7. Erickson, L. E., Fan, L. T. Mali, P. S. ș.a. În: Biotechol & Bioeng, **12**, 1970, p. 713.
8. Falch, E. A. și Gaden, E. L. (Jr). În: Biotechnol & Bioeng, **12**, 1970, p. 465.
9. Fan, L. T., Erickson, L. E., Shah, P. S. și În: Biotechnol & Bioeng, **12**, 1970, p. 1 019.
10. Fencl, Z., Ricica, J., Malek, I. și Fencl, Z. (Eds) Theoretical and Metodological Basis of Continous of Micro — Organisms (Praga, Nakladatelstvi Ceskoslovenske Akademie Ved) 1966.
11. Fim, R. K., Blakebrough, N. (Ed). În: Biochemical and Biological Engineering Science. (New York, London, Academic Press). **I.** 1967, p. 69.
12. Gibilaro, L. G., Kropholler, H. W., Sipkins, D. J. În: Chem. Engng Sci, 22, 1967, p. 517.
13. Goda, T. și Nakanishi, H. În: Mem. Fac. Engng. Kyoto, **27**, 1965, p. 31.
14. Godleski, E. S. și Smith, J. G. În: A. I. Ch. E. Jl., **8**, 1962, p. 617.
15. Grieves, R. B. și Kao, R. În: Biotechnol & Bioeng **10**, 1968, p. 497.
16. Hansford, G. S. și Humphrey, A. E. În: Biotechnol & Bioeng, **8**, 1966, p. 85.
17. Hockman, J. M. Mc. Cord, J. R. În: Chem. Engng. Sci, **25**, 1970, p. 97.
18. Holland, F. A. și Chapman, F. S. În: Liquid Mixing and Processing in Stirred Taness (New York, Reinhold Publishing Corporation). 1966.
19. Loucaides, R. și Thesis, Ph, D. Univ. of. Birmingham, 1970.
20. Manning, F. S., Wolf, D. și Keairns, K. L. În: A. I. Ch. E. Jl. **11**, 1965, p. 723.
21. Millbury, W. E. și Pipes, W. O. În: Int. J. Air Wat. Pollut. **9**, 1965, p. 41.
22. Ramm, V. M. și Gildenblat, I. A. În: Teor. Osn. Kluim Technol., **1**, 1967, p. 731.
23. Ricica, J. Proc. IV th Int. Symp. Microbial Physics and Continuos Culture, (Praga, Nakladatestvi Ceskoslovenske Akademie Ved), 1969, p. 427.
24. Rippin, D. W. În: Ind. Engng. Chem. Fundamentals, **64**, 1967, p. 488.
25. Sniclair, C. G. și Brown, D. E. În: Biotechnol & Bioeng, **12**, 1970, p. 1001.
26. Steel, R. și Maxon, W. D. În: Biotech. & Bioeng. **8**, 1966, p. 97.
27. Sterbacek, Z. și Tausk, P. Mixing in the Chemical Industry (Oxford, Pergamon Press) Trad. din limba cehă, 1965.
28. Stevens, N. J. În: Chem. Engng. Prog. Symp. Ser., **62**, nr. 69, 1966, p. 50.
29. Tsai, B. L., Erickson, L. E. și Fan, L. T. În: Biotech & Bioeng, **11**, 1969, p. 2.
30. Uhl, V. W. și Grey, J. B. Mixing Theory and Practice, New York, London, Academic Press, **1**, 1966; 2, 1967.
31. Weinstein, H. și Adler, R. J. În: Chem. Engng. Sci. **22**, 1967, p. 65.
32. Wen, C. Y. și Chang, T. M. și Fan, L. T. ș.a. Biotech. & Bioeng, **9**, 1967, p. 113.
33. Wen, C. V. și Chung, S. F. În: Canad. J. Chem. Engng. **43**, 1965, p. 101.
34. Zetelaki, K., Vas, K. În: Biotech & Bioeng, **10**, 1967, p. 45

TÎRGUL DE TOAMNĂ LEIPZIG

3 — 10 septembrie 1972

În luna septembie a.c. se vor întruni la Leipzig 6500 de reprezentanți ai comerțului internațional din aproximativ 50 de țări și vor sosi vizitatori de pretutindeni, printre care numeroși oameni de știință și tehnicieni din 80 de țări din întreaga lume.

Tîrgul de toamnă s-a îmbogățit anul acesta cu o nouă branșă care aparținea în anii trecuți tîrgurilor de primăvară, și anume, mașini pentru textile și încălțăminte, schimbîndu-se în acest fel profilul sesiunii de toamnă. Opt branșe tehnice puternic conturate vor ocupa întreaga suprafață a tîrgului din septembrie: *Marele complex de chimie*, care se va întinde pe o suprafață de 31 000 m^2, va avea cea mai mare participare internațională, 800 de exponenți din 26 de țări și va cuprinde următoarele sectoare: materii de bază și alte materii prime chimice, mașini, utilaj și instalații pentru industria chimică, mașini de prelucare a materialelor plastice.

Vor mai fi prezente următoarele branșe: *mașini pentru industria textilă și încălțăminte, mașini pentru industria poligrafică, autovehicule, tehnica medicală și mașini de prelucrare a lemnului.*

Republica Democrată Germană va prezenta în grupa « Instalații, utilaje și mașini pentru industria chimică » printre alte exponate impozante și un malaxor pentru polimerizarea suspensiilor de PVC, cu o înălțime de 8 m și o capacitate de 32 000 l. De asemenea, o instalație de gazeificare sub presiune pentru înmagazinarea și gazeificarea gazelor cu punct de fierbere scăzut, de dimensiuni impresionante (5 × 5 × 7,5 m), va prezenta cu siguranță interes, ca și instalația pentru uscarea de gaze naturale, înaltă de 10 m.

La pavilionul « INTERSCOLA » — material didactic și mobilier școlar, — R.D.Germană, va participa în hala 18 cu exponate pentru protecția mediului ambiant pe o suprafață de 3000 m^2, în cadrul căruia va prezenta un laborator pentru cercetarea apelor și gazelor reziduale, un laborator de cercetarea reziduurilor de insecticide pe plante, un laborator bacteoriologic și un laborator de chimie clinică.

De asemenea, vor mai fi expuse laboratorul de microscopie utilat de VEB Carl Zeiss Jena și cabinetul didactic pentru introducerea în materiile de bază profesionale.

Pentru prima dată se va organiza anul acesta la Leipzig centrul de informații tehnico-științific „Technik Information" în pavilionul 11.11, unde va funcționa și serviciul de consultații a Camerei de Tehnică a R.D.G. Noul serviciu informează publicul asupra noutăților din cadrul tîrgului, prezintă date generale pentru cumpărători, informații de specialitate legate de exponatele de bază și de înaltă calitate expuse la tîrg, aduce la cunoștință programul de manifestări tehnico-științifice, organizează vizite cu ghiduri.

Oficiul tîrgului de la Leipzig va organiza peste 100 de conferințe de specialitate referitoare la produsele expuse. Aceste conferințe vor fi concentrate în cicluri pe diferite teme: « Materii prime și intermediare pentru chimie, instalații și utilaje chimice », 4 și 5 septembrie; « Mașini pentru prelucrat materiale plastice », 5-7 septembrie; « Tehnica medicală și tehnica de laborator », 6 septembrie; « Mașini poligrafice », 6 septembrie; « Mașini textile », 7 septembrie. În afară de acestea, exponenți din alte branșe vor susține zilnic conferințe tehnice.

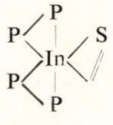
PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Privire retrospectivă asupra anului 1971. Chimie anorganică
2. Vor fi deşeurile atomice neprimejdioase ?
3. Azida de potasiu utilizată ca îngrăşămînt în agricultură
4. O metodă precisă pentru determinarea cantităţilor foarte mici de mercur
5. Procedeul „Stew" pentru extracţia stirenului
6. Catalizatori pentru epurarea gazelor de eşapament
7. Procedeul „peroxid" pentru fabricarea acidului azotic concentrat
8. Reducerea catalitică a „cozii de vulpe" de la fabricile de acid azotic
9. Produse chimice de puritate mare
10. Cercetări pe contracte în Franţa
11. Noi răşini fluorurate termoplastice
12. Noi orientări în analiza structurală a materialelor plastice şi a cauciucului
13. Procedeu industrial de filtrare conform principiului rinichiului artificial
14. O metodă mai bună de armare a materialelor plastice

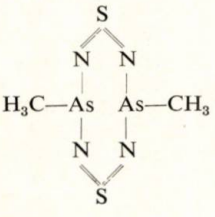
1. *În ceea ce priveşte chimia gazelor nobile, s-au făcut unele lucrări interesante referitoare la xenonul octavalent; astfel, s-a reuşit să se demonstreze că în soluţii apoase nu există nici un ion perxenat de structură* XeO_6^{4-}, *ci în cazul unor valori mari ale pH-ului există, în general,* $HOXeO_5^{3-}$. *Prin reacţia* $XeO_3F_2 + XeF_6 \rightarrow$ $\rightarrow XeOF_4 + XeO_2F_4$ *s-a putut obţine tetrafluorura-bioxidul de xenon care s-a identificat spectroscopic. Este compusul cu xenon cel mai volatil din cîte se cunosc, fapt care pledează pentru simetria* D_{4h}. *În domeniul chimiei halogenilor, senzaţie a produs obţinerea unor cantităţi mici (miligrame) ale primului acid oxigenat al fluorului, acidul hipofluoros, prin reacţia fluorului gazos cu apa lichidă.* HOF *volatil este relativ stabil. Se presupune că* HOF *este produsul intermediar primar în toate reacţiile în mediu apos ale fluorului.*

În grupa a 6-a principală a sistemului periodic s-a reuşit să se identifice direct ionul S^{2-} *în soluţie apoasă; în soluţii puternic alcaline de sulfură alcalină, apariţia benzii la 40 600* cm^{-1} *se datorează, probabil, acestui ion. S-au obţinut informaţii mai precise în ceea ce priveşte obţinerea şi proprietăţile cationilor* S_{16}^{2+}, S_8^{2+}, *şi* S_4^{2+}. *S-a reuşit să se stabilizeze unităţile* S_2 *şi* Se_2, *analoge oxigenului molecular, prin legarea lor în complex, cum ar fi, de exemplu,* $[Ir(S_2)(P — P)_2]Cl$ *şi* $[Ir(Se_2)(P — P)_2]Cl$, *„P — P" =* $= (C_6H_5)_2P — CH_2—CH_2 — P(C_6H_5)_2]$. *Discuţia constantelor de cuplare în spectrul R.M.N., cît şi spectrul I.R. pledează pentru structura (1) cu unităţi* S_2, *respectiv* Se_2 *„legate π". Aceasta înseamnă că aceşti complecşi sînt analogi cu complecşii corespunzători ai oxigenului.*



(1)

În ceea ce priveşte sistemul tetrasulf-tetranitrură, s-a reuşit să se înlocuiască doi atomi de sulf cu grupe CH_3As, *şi astfel s-a ajuns la un nou heterociclu (2) :*



(2)

Printre multiplele procedee de îndepărtare a bioxidului de sulf din gazele reziduale este şi acela care lucrează cu acid citric, bazîndu-se pe formarea complexului bisulfit-citrat :

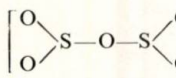
$$SO_2 + H_2O \rightarrow HSO_3^- + H^+$$

$$HSO_3^{!-} + H_3Cit^- \rightarrow (HSO_3 \cdot H_3Cit)^{2-}$$

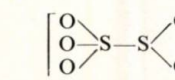
$$(HSO_3 \cdot H_3Cit)^{2-} + H^+ + H_2S \rightarrow$$

$$\rightarrow 3S + H_3Cit^- + 3H_2O$$

Se pare că şi în acest caz ideea este mai bună, decît şansa de a găsi o rezolvare economică a problemei bioxidului de sulf. Însă SO_2, *în amestec cu dimetilsulfoxidul, poate oxida sulfiţii metalelor tranziţionale la pirosulfaţii corespunzători, lucru care prezintă interes, deoarece pirosulfiţii de cobalt şi nichel, care apar ca intermediari, au probabil structura simetrică (3), şi nu (4), care se atribuie pirosulfiţilor alcalini :*



(3)



(4)

În domeniul compuşilor heterociclici s-au sintetizat fosfobenzenul şi arsobenzenul şi, mai demult, 9-arsantracena. Sinteza celor doi analogi ai piridinei a ridicat problema „aromaticităţii" lor. Într-adevăr, spectrul R.M.N. dă anumite indicaţii relative la o structură aromatică; spectrele seamănă cu cel al piridinei; substanţele sînt sensibile la aer.

În ceea ce priveşte fosforul, s-a reuşit înglobarea unităţii structurale P_4 *a fosforului elementar într-un complex.*

Din chimia elementelor grele ale grupei a 5-a se menţionează că pentru prima dată s-au putut identifica ioni bismut pozitivi (Bi^+) *în stare solidă în compusul* $Bi_{10}Hf_3Cl_{18}$.

Analiza structurală Roentgen a demonstrat că în reţeaua cristalină se găsesc ionii $HfCl_6^{2-}$, Bi_3^{5+} *şi* Bi^+. *Ionii* Bi^+ *formează o coloană întreruptă de-a lungul axei z a cristalelor hexagonale; deasupra şi dedesubtul fiecărui ion* Bi^+ *sînt situate triunghiuri isoscele din atomi de clor.*

În domeniul chimiei siliciului, o curiozitate o constituie obţinerea unui silan cu patru substituenţi, halogeni diferiţi; SiFClBrI.

În cadrul sistemului metal alcalin—oxigen s-au putut identifica noile faze oxidice Rb_9O_2, Rb_6O *şi* Cs_7O. *Oxidul de cesiu se poate formula, după cum a demonstrat analiza Roentgen cu ajutorul tehnicii Guinier, ca* $(Cs_{11}O_3)(Cs_{10})$ *şi pentru prima dată s-a putut demonstra trecerea clar definită între legătura metalică şi cea ionică.*

Chimia metalelor tranziţionale este dominată, aşa cum era de aşteptat, de complecşi. Interesant este ionul Hg_3^{2+}, *care a putut fi identificat în topiturile acide de cloroaluminat, după oxidarea mercurului cu* AsF_5 *în* SO_2 *lichid. S-a încercat acţiunea „acidului magic" asupra* $CH_3OCH_2CH_2HgCl$ *şi s-a demonstrat pentru prima dată existenţa ionului mercuriniu stabil, ion care de mult a fost considerat a fi un intermediar în cazul adiţiei electrofile a sărurilor de mercur la olefine, în cazul hidromercurării sau al unor reacţii Friedel-Crafts.*

În cazul complecşilor cu azot molecular se încearcă elucidarea cineticii proceselor de schimb de liganzi. În fond, în spatele tuturor acestor încercări stă problema reducerii azotului, fie pentru a găsi un sistem tehnic interesant, fie pentru a înţelege, mecanismul fixării biologice a azotului. În sistemul $(Ph_3P)_2FeCl_3/(CH_3)_2CHHgCl/N_2$ *s-a reuşit reducerea azotului la hidrazină. La fel au existat preocupări în sensul reducerii azotului la amoniac în soluţie apoasă. Sistemul model al lui Schranzer conţine molibden şi nitrogenaza biologică, tioglicerină,* $NaBH_4$ *ca agent de reducere, cît şi fier, ca cocatalizator; reducerea reuşeşte doar în autoclave la aproximativ 150 at. Se poate lucra fără presiune, dacă tioglicerina se înlocuieşte cu 2-aminoetantiol. Cea mai mare surpriză s-a înregistrat la sfîrşitul sistemului periodic : din minereul bastuazită, s-a putut identifica izotopul plutoniului*[244] Pu *prin spectroscopie de masă. Din cauza timpului de înjumătăţire mare al plutoniului 244 α-activ, de 80 milioane ani, acest plutoniu datează din primele zile ale istoriei pămîntului.*

2. *Necesarul crescînd de energie nu poate fi acoperit decît de centralele atomice. Acestea au, însă, dezavantajul că produc deşeuri radioactive, ce pot contamina mediul înconjurător. Pînă acum, deşeurile radioactive erau introduse prin topire în blocuri de sticlă, care apoi erau scufundate în oceane; între timp, s-a găsit, însă, o metodă mai bună, şi anume depozitarea în mine părăsite.*

Recent, s-a stabilit că din aceste reziduuri radioactive se poate extrage plutoniu 238 (a nu se confunda cu Pu *239, care este un important combustibil de reactor), care cedează doar căldură şi nu emite radiaţii periculoase. Topit în vase speciale,* Pu *238 ar da timp de 50 ani o cantitate considera-*

bilă de căldură, putînd fi astfel folosit ca o sursă de energie.
În momentul de față, prețul Pu 238 astfel obținut este încă destul de mare, și anume 1 g. costă 2 000 dolari. Se prevede o reducere mare a acestuia prin perfecționarea procedeului de obținere.

3. Îngrășămintele obișnuite cu azot, bazate pe amoniac, prezintă un dezavantaj mare, și anume : în sol, azotul amoniacal este convertit în nitriți și apoi nitrați care, fiind solubili, sînt ușor levigați. În acest fel au loc pierderi importante de îngrășăminte, iar nitrații tind să se acumuleze în apele curgătoare și lacuri.
Recent, s-a descoperit că azida de potasiu, o substanță cu utilizări neînsemnate întîrzie nitrificarea sărurilor de amoniu. Ea are proprietăți pesticide și sterilizante asupra solului, însă se descompune ușor în sol, în potasiu asimilabil și compuși cu azot. Utilizarea sa mărește eficacitatea îngrășămintelor cu azot, deoarece concentrația în azot din zona rădăcinii rămîne ridicată un timp îndelungat, spre deosebire de îngrășămintele simple cu azot.
A fost aprobată utilizarea acesteia la scară mare în culturile cu orez.

4. Utilizînd spectrofotometrul de energie joasă (LEPS), este posibilă determinarea mercurului în cantități de 50 p.p.m. și chiar mai puțin, ceea ce echivalează cu o linguriță de mercur în circa 2 300 m^3 apă. Conținutul de mercur din pește este fixat la 0,5 p.p.m. Or utilizînd LEPS-ul este posibilă detectarea concentrațiilor în mercur de 1/10 din această valoare. Metoda a fost verificată folosind tehnica de analiză cunoscută cu neutroni activați. În principiu, noua metodă constă în expunerea probei într-un reactor. Proba iradiată emite radiații cu energie scăzută (raze gama), care sînt caracteristice componenților săi. Aceste radiații sînt detectate și măsurate utilizînd un detector semiconductor pentru radiații. Spectrul obținut este apoi analizat pentru determinarea conținutului de elemente din probă, cărora le corespunde cîte un vîrf caracteristic.
O analiză durează numai 10 min. după ce proba a fost iradiată.

5. A fost pusă la punct o nouă tehnologie de extragere a stirenului, prin distilarea fracțiunii bogate în C_8 obținută de la cracarea produselor nafta, în așa fel încît să se utilizeze resturile de la fabricarea p-xilenului.
Aplicarea procedeului denumit „Stew" permite realizarea unor unități mari de cracare a produselor nafta ce ajung la 300—400 000 t/an etilenă, 15—30 000 t/an stiren și 30—60 000 t/an xilen.
Procedeul „Stew", putînd fi integrat cu fabricarea xilenului pornind de la stirenul extras la faza de cracare, conduce la obținerea unui produs cu conținut mult mai mic de etilbenzen, decît în cazul metodei obișnuite.
Metoda este în studiu pentru aplicare industrială.

6. Prin colaborarea mai multor societăți s-a pus la punct un sistem de catalizatori comercial satisfăcător pentru epurarea gazelor de eșapament.
Acest sistem de catalizatori polivalenți permite epurarea gazelor de eșapament și este capabil să reducă, în același timp, conținutul de CO, hidrocarburi nearse și oxizi de azot pînă la limita impusă a se realiza în S.U.A. în anul 1976.
Acest tip de catalizatori sînt pe bază de aliaje de cupru și nichel.

7. Acidul azotic concentrat este un produs esențial pentru multe nitrări organice, precum și pentru explozivi și intermediari în industria materialelor plastice. Polimetanul este, de exemplu, un consumator important de acid azotic concentrat, dezvoltarea fabricării acestora influențîndu-se reciproc.
Societatea Humphrey — Glasgow a pus la punct un procedeu dezvoltat la scară industrială, a cărui caracteristică o constituie reactorul „peroxid", în care acidul azotic diluat reacționează cu aerul și peroxidul de azot, pentru a da acid de 85—99% HNO_3.
Procedeul studiat la scară de laborator și micropilot este aplicat din 1967 într-o instalație industrială de 300 t/zi. El poate fi ușor adaptat la fabricile ce produc acid azotic diluat.

8. Oxizii de azot reziduali de la fabricarea acidului azotic constituie o sursă de poluare a aerului, în principal și datorită faptului că ei sînt vizibil coloranți.
Aceștia nu diferă de oxizii de azot ce se formează la descărcările electrice din atmosferă și care sînt spălați de apa de ploaie ajungînd pînă la 9 kg azot fixat/ha/an.
Poluarea datorită acidului azotic este cu mult mai mică decît în oricare altă operație chimică sau metalurgică. Pentru comparație, se estimează că într-o mare metropolă, poluarea cu oxizi de azot datorită automobilelor este mai mare decît cea a 60 de fabrici de acid azotic de 1000 t/zi.
Pentru a rezolva această problemă se utilizează în general două tehnici. Prima dintre acestea constă în decolorarea curentului de gaze prin reducerea catalitică, la temperatură ridicată, a bioxidului de azot la oxid de azot incolor, folosind un gaz reducător, de exemplu hidrogenul sau metanul.
Dacă există o limită în ceea ce privește conținutul total de oxizi de azot, atunci reducerea trebuie să meargă pînă la azot elementar. În acest caz sînt necesare condiții drastice de lucru și de multe ori are loc reducerea oxigenului din gaze înaintea oxizilor de azot. Pentru decolorare se folosesc catalizatori pe bază de platină sau paladiu, impregnați pe un suport ceramic în formă de fagure de miere sau sub formă de pelete. În primul caz, catalizatorul are o suprafață mare de contact și permite trecerea gazelor cu o pierdere mică de presiune. În celălalt caz, pierderea de presiune este mare, dar catalizatorul are o viață lungă.
Procedeul de reducere a acestor efluenți gazoși este substanțial simplificat dacă se folosește ca agenți de reducere hidrogenul — de exemplu gaz de purjă din fabricile de amoniac.
Dacă se lucrează cu temperatura gazelor la intrare de 200°C, reacția necesită o temperatură de 425—510°C. Aceasta duce la o temperatură a gazelor la ieșire de 750—760°C, ceea ce scade viața catalizatorului.
Sînt brevetate și alte metode de reducere a oxizilor de azot din gaze, de exemplu prin adsorbție pe site moleculare, reacție chimică cu uree sau amoniac pentru conversie în azot și adsorbție în amoniac, hidroxid de sodiu sau var, dar nici una nu a ajuns la fază industrială.

9. Sînt comercializate noi produse anorganice de mare puritate, necesare pentru industriile de vîrf. Gradul de puritate a acestora ajunge pînă la 10^{-7}. Dintre aceste produse fac parte : triclorsilanul, tetraclorura de siliciu, trioxidul și triclorura de bor, oxiclorura de fosfor și anhidrida fosforică, triclorura de arsen, acidul azotic, acetic, fluorhidric, clorhidric și sulfuric. Acizii sînt utilizați ca agenți de atac și decapare. Dintre solvenți, acetona și metanolul convin cel mai bine operațiilor de degresare, spălare și uscare.
De asemenea trebuie menționate produsele folosite la fabricarea pilelor solare, și anume : sulfura de cadmiu și fluoroboratul de zinc.

10. Ministerul Dezvoltării Industriale și Științifice a Franței a anunțat încheierea unor lucrări de cercetare efectuate pe bază de contracte cu o serie de întreprinderi și laboratoare de cercetare. Printre acestea se menționează :

— Ecole d'Application des Hauts Polymères, despre polimerizarea stereospecifică.

— Produits chimiques Pechiney-Saint-Gobain, despre studiul adeziunii rășinilor poliesterice pe fibrele de sticlă.

— Ecole Supérieure de Chimie, despre polimerizarea anionică a sistemului în prezența negrului de fum.

— Ethylène Plastique, despre aderența polietilenei și a copolimerilor acesteia pe diverse suprafețe.

— Ethylène Plastique, despre studiul mecanismului de degradare termică a polimerilor episulfurați.

— Laboratoire Chimie IV, Université de Poitiers, despre oxidarea selectivă prin cataliză heterogenă cu acceptori de hidrogen. Studiul cineticii de dehidrogenare a etilbenzenului pe diverși catalizatori. Efectul inhibitor al sistemului.

— Société Progil, despre studiul proprietăților catalitice a complecșilor de coordinație.

— Institut Français du Pétrole, despre rearanjarea hidrocarburilor. Încercări catalitice : transpoziția hexadienei 1,4 cis, cu catalizatori de Ni — Al și Pd. Transformarea dimetilciclooctadienelor.

— Institut Français du Pétrole, despre oxidarea selectivă cu compuși peroxidici. Activarea oxigenului molecular. Oxidarea sulfurilor organice în sulfone este realizabilă în prezența catalizatorilor de Mo. Epoxidarea olefinelor se face cu Mo sau W.

11. *O nouă rășină fluorurată termostabilă este comercializată pe piața mondială sub denumirea de Halar TM.*
Este vorba de un copolimer al etilenei și al clorotrifluoretilenei, care se deosebește de celelalte rășini fluorurate termoplastice prin ușurința de a fi fabricată, prin greutate specifică mică și posibilitatea de a fi reutilizată de mai multe ori. Ea posedă o rezistență tipică mare, excelente proprietăți electrice, este de asemenea rezistentă la abraziune și impermeabilă la gaze. Temperatura de utilizare este de 150°C.

12. *Datorită faptului că multe proprietăți ale polimerilor depind de structura lor regulată, precum și de dispunerea regulată a atomilor și grupelor de atomi în molecula polimerului, R.M.N. poate fi folosită ca un ajutor prețios în elaborarea cauciucurilor de sinteză cu structură regulată. Această folosire a R.M.N. constă în observarea picurilor spectrului de rezonanță magnetică nucleară și a deplasării picurilor cînd se adaugă combinații ale pămînturilor rare. Prima comunicare de acest gen descrie adăugarea unei combinații cu europiu la steroidul colesterină. În continuare s-a făcut o cercetare amănunțită asupra unor moleculare mai simple. S-a constatat că spectrul R.M.N. al n-hexanolului s-a redus la un spectru de ordin primar prin adăugarea de reactiv Shift. S-a constatat că se poate folosi pentru polimeri Aris (dipivaloilmetanat) europiu III. Deplasarea picurilor este considerabilă și în anumite condiții este posibilă realizarea de deplasări diferite pentru protonii în triode simbiotactice, heterotactice și izotactice.*
Pe baza deplasării pronunțate a spectrelor R.M.N. de C^{13} față de spectrele de proton, se pot observa ușor ariade și, în unele cazuri, pentade.
Este necesar, în primul rînd, să se cunoască cum sînt dispuși atomii unei substanțe și cum se deplasează și se influențează reciproc dacă substanța este solicitată. În acest caz, R.M.N., care s-a dovedit foarte eficientă în determinarea structurilor unor substanțe complicate, cum se întîlnesc, de exemplu, la medicamente, a adus servicii foarte bune. Dr. Smith încearcă acum să determine prin metode R.M.N. de ce unele macromolecule posedă proprietăți de elasticitate sau plasticitate.
Aparatura de R.M.N. se bazează pe crearea unui cîmp magnetic puternic și constant (după complexitatea aparaturii, costul aparatului este de 1,6—3,5 mil. șilingi). Introducîndu-se o substanță în acest cîmp magnetic, multe nuclee de atomi prezintă, la anumite frecvențe, o precizie giroscopică. Electronic se pot determina pierderile de energie, și pe această bază, pozițiile corespunzătoare ale atomilor, în special a protonilor.
Aplicîndu-se această metodă la cauciucuri sintetice, se pot obține date cu privire la aglomerarea macromoleculelor, tacticitate și ramificare. Pe baza acestor date cercetătorul poate să sintetizeze materialul cu proprietățile dorite.
Astfel, se poate presupune că în viitor articole ca anvelope din cauciuc să se execute prin presare de amestecuri fluide sau prin injecție în matrițe.
Dacă atomii și moleculele au dispunerea corespunzătoare, se pot realiza materiale cu proprietăți mecanice cu totul deosebite.

13. *O nouă instalație industrială de filtrare aplică două procedee, care pînă în prezent au fost utilizate doar în medicină, în cazul rinichiului artificial: dializa și ultrafiltrarea. Noua instalație poate fi folosită pentru purificarea coloranților, a serului, cît și pentru separarea catalizatorilor din soluție. Dializa poate fi definită ca procedeu de separare a unui coloid dintr-o soluție moleculară, separare care se realizează prin difuzarea soluției moleculare printr-o membrană semipermeabilă.*
Tehnica ultrafiltrării, înrudită cu dializa, permite separarea particulelor coloidale prin filtrare, cu ajutorul unei membrane semipermeabile.
În cazul dializorului cu înveliș, construit de o firmă engleză, soluția care urmează să fie purificată intră printr-un înveliș care este confecționat dintr-o membrană semipermeabilă, a cărei obținere este ieftină. Învelișurile sînt întinse peste niște plăci din polietilenă cu profil ondulat, în așa fel încît lichidul de spălare să curgă de-a lungul părții exterioare a învelișului, în echicurent sau în contracurent cu lichidul care urmează să fie purificat. Această tehnică simplă deschide vaste posibilități de utilizare. Deoarece cele mai multe părți ale instalației sînt standardizate, instalația este ieftină.

14. *Structurile armate cu fibre de sticlă — mai ales rezervoare, țevi și alte corpuri goale — tind (din cauza modulului de elasticitate mic al fibrei de sticlă) deseori spre o comportare instabilă.*
Grosimi mai mari ale peretelui permit o stabilitate mai mare, însă acest lucru duce la două lucruri nedorite: piesele vor fi mai grele și mai scumpe decît cele confecționate din materiale uzuale.
Institutul de prelucrare a materialelor plastice din Aachen a dezvoltat un nou procedeu de armare a materialelor plastice, obținîndu-se produse cu o rigiditate înaltă. Stratul de acoperire interior se confecționează din fibră de sticlă și rășină poliesterică, prin rulare. După aceea, se aplică miezul din spumă și granule de sticlă spongioasă și stratul de acoperire exterior din fibre de sticlă, impreună cu rășina poliesterică, prin procedeul „neîntărit la neîntărit". Atît țevile cît și rezervoarele prezintă proprietăți mecanice foarte bune.

★

A fost pus la punct un nou medicament cu acțiune originală, folosită în special în toxicomanie, cu denumirea piracetam (UCB 6215). Sintetizat în 1963 de către societatea belgiană UCB, activitatea piracetamului se situează la nivelul celulei cortexului cerebral, mărind potențialul energetic celular printr-o sinteză crescută a ATP.
Pe baza unor numeroase cercetări clinice, s-a constatat că acesta are o toleranță și eficacitate bună în:
— sindromul involutiv senil (astenii, tulburări de memorie, de adaptare, ale activității psihomotrice);
— sindrom post-traumatic și accidente cerebro-vasculare;
— alcoolism și toxicomanie.

★

După zece ani de cercetări, a fost pus pe piață un prim antibiotic cu „spectrul maxim" de utilizare. Acest nou medicament, minociclina binocin, s-a dovedit a fi un antibiotic foarte eficace. Cercetările clinice efectuate au arătat că binocina este activă, în special, împotriva stafilococilor tetraciclinorezistenți, utilizîndu-se, în general, la combaterea infecțiilor care nu reacționează la antibioticele convenționale.

★

În Anglia, la Milton Keynes, Societatea Hoechst a început construcția unui mare centru de cercetări de medicină nucleară, ce va costa între 10 și 15 mil. lire și urmează a fi gata în 1974. Pînă în anul 2000, acesta se va mări de patru ori. Aici se vor studia și se vor obține informații detaliate privind materialele folosite în diagnostic și se vor testa preclinic o serie de compuși farmaceutici noi.

★

A fost studiat și pus la punct un nou procedeu pentru tratarea efluenților lichizi alcalini, ce permite o reducere a poluării apelor la limitele impuse de normele în vigoare în Anglia. Procedeele prezintă avantaje atît în ceea ce privește investițiile și costurile de prelucrare, cît și în simplitatea acestuia.

★

Separarea uleiului din vaporii de apă pînă la mai puțin de 5 p.p.m. se poate realiza cu ajutorul unui sistem automat, pus la punct de Societatea Fram Corp. Tulsa, Oklahoma.
Acesta poate fi aplicat în instalații industriale, electrice, conducte etc.
În cazul că uleiul este emulsionat, se utilizează un agent spărgător de emulsie. Un analizor automat determină conținutul de ulei din vaporii de apă și comandă funcționarea sistemului de separare.

★

A fost elaborat un procedeu nou de fabricare a clorurii de vinil, mult mai economic decît cele existente în prezent. Reacțiile de clorurare, oxiclorurare și scindare a dicloretanului se realizează într-o singură fază, datorită folosirii unui catalizator nou. Ca materie primă se utilizează etanul și clorul.
Avantajul economic principal constă în folosirea etanului în locul etilenei sau acetilenei.
Procedeul studiat la scară semiindustrială este pe cale de a fi industrializat.

★

În Austria, s-a elaborat o metodă nouă de fabricare a azotatului de potasiu și a clorului, pornind de la clorură de potasiu, tetraoxid de azot și oxigen, în acid azotic. Procedeul se caracterizează prin simplitatea reacțiilor și un număr redus de faze. Acidul azotic se recirculă, iar faptul că nu rezultă apă constituie un avantaj tehnologic important din punctul de vedere al coroziunii.
Tetraoxidul de azot folosit ca materie primă se obține prin oxidarea amoniacului.

★

În cadrul Combinatului de îngrășăminte complexe de la Shellstar, Insula Marshes, Anglia, la sfîrșitul anului 1971 a avut loc

un incendiu, care a adus mari prejudicii. Acesta a început în compresorul pentru gazele de sinteză la presiune mare şi s-a extins de-a lungul conductelor cu ulei. Uzina de amoniac a fost oprită pentru reparaţii pînă în aprilie, 1972.
În acest interval de timp, fabrica de îngrăşăminte complexe a folosit amoniac din import.

★

Gazele naturale pot fi transformate în proteine, lucrînd în două trepte. În prima treaptă are loc transformarea gazului metan în metanol, care după aceea trece sub influenţa microorganismelor în proteină. Proteina astfel obţinută poate fi folosită, desigur, ca adaos furajer.

★

S-a dezvoltat fabricarea unui nou praf stingător a incendiilor, şi anume bicarbonat de potasiu, care este înglobat într-o matrice de uree. Acesta este de 5—6 ori mai eficace decît bicarbonatul de sodiu şi aproximativ de 10 ori mai scump.

★

În Republica Federală a Germaniei, s-a pus pe piaţă un nou praf stingător, comercializat sub denumirea de Totalit forte S, pe bază de sulfat de potasiu. Datorită greutăţii specifice mai mari a sulfatului de potasiu, s-au obţinut distanţe mai mari de aruncare. În cazul unor încercări făcute cu un stingător de 12 kg, s-au obţinut distanţe de aruncare de 5 m cu prafurile obişnuite şi de 7 m cu Totalit forte S. Acesta fiind hidrofug, rămîne fluid şi în cazul unei umidităţi mari a aerului. Pentru a stinge focul pe o suprafaţă de 1 m², sînt necesare, în medie, 1,1 kg praf de stingere obişnuit şi 0,7 kg Totalit forte S.

★

S-au studiat şi s-au pus la punct două procedee de separare a produselor organice din amestecuri de substanţe. Astfel, dintr-un amestec de hidrocarburi parafinice şi naftenice se pot extrage hidrocarburile aromatice cu ajutorul unui amestec azeotrop din etilendiamină şi apă, la temperaturi de pînă la 80°C. Dacă se continuă diluarea cu apă, etilendiamina rămîne în faza apoasă, pe cînd aromaticele trec în faza organică, din care se separă apoi prin distilare extractivă cu acetonă (brevet italian 897.252).
După oxidarea catalitică a etilenei în prezenţa acidului acetic se poate obţine din amestecul de reacţie acetatul de vinil, de o puritate înaltă, prin distilare extractivă cu etilen sau propilenglicol (brevet italian 900.079).

★

Primarul Veneţiei, în urma indicaţiilor primite de la Sfatul Oraşului, a dispus întreruperea funcţionării instalaţiei de diizocianat de toluilenă, aparţinînd firmei Montedison de la Porto Marghero. Pentru a putea relua producţia, trebuie luate în termen de o lună, toate măsurile pentru reducerea poluării aerului.

★

Firma Montecatini — Edison, a obţinut permisiunea pentru punerea în funcţiune a instalaţiei de bioxid de titan, cu o capacitate de 54 000 t/an, din Scaolino, a cărei construcţie s-a terminat din octombrie 1971. După ce autorităţile au refuzat să dea avizul pentru punerea în funcţiune din cauza poluării apelor mării, s-a permis funcţionarea de probă pentru o jumătate de an. În acest timp, Laboratorul central hidrobiologic din Roma va cerceta influenţa celor 3 000 t/zi reziduuri cu conţinut de acid sulfuric, asupra florei şi faunei Mării Tireniene. De rezultatele acestor cercetări depinde avizul favorabil al autorităţilor.

★

Un procedeu nou de obţinere a tetraclorurii de titan foloseşte materii prime cu un conţinut relativ mic în titan, cum ar fi: emerită sau zgure titanifere. În partea superioară a unui reactor tubular se introduc şi se amestecă un curent din materia primă pulverizată împreună cu clor gazos şi un curent de gaze reziduale de la arderea cărbunilor, care creează atmosferă reducătoare. Produşii de reacţie se colectează la baza reactorului, iar tetraclorura de titan se separă de produşii secundari.

★

Ca înlocuitor pentru polifosfaţii din detergenţi se folosesc benzenpolicarboxilaţii, pînă acum utilizîndu-se alţi compuşi, cum ar fi: polielectroliţii şi citraţii. Benzencarboxilaţii sînt la fel de activi ca şi polifosfaţii, însă nu creează probleme de ape reziduale. Pe de altă parte nu sînt corozivi.

★

Fiole de băut Eficol.
Compoziţie: *pirolidoncarboxilat de calciu 1 g, adaosuri aromate ad 10 ml.*
Acţiune: *terapia calciului.*
Indicaţii: *lipsă de calciu, astenii, lipsa poftei de mîncare, sarcină, osteoporoză, osteomalazie, vindecarea întîrziată a fracturilor, spasmofilie în combinaţie cu o corticoterapie.*
Indicaţii în pediatrie: *rahitism, tetanie hipocalcică la sugari, pentru completarea tratamentului de alimentare bogată în calorii, albumine şi vitamine la copii cu dereglări de nutriţie.*
Doza: *copii — 1 fiolă la 2 zile; adulţi — 1 fiolă zilnic.*
Forma comercială: *cutii cu 10 fiole; Producător: Laboratoires Gneyne.*

Analgetice

Denumirea	Denumirea comercială	Doza per tableta sau drageu, g
Acid acetilosalicilic tablete	—	0,5
Acid acetilosalicilic tablete	Acetylin	0,5
Acid acetilosalicilic tablete	Aspirin	0,5
Acid acetilosalicilic tablete	Aspro	0,32
Acid acetilosalicilic + magnezie usta	Apyron	0,26
Acid salicilic — drageuri	Aepot salicyl „Fischer"	0,75
Salicilamid — tablete	Salizell	0,5
Paracetamol	Ben-u-ron	0,5
Noramidopirină	Novalgin	0,5
Aminofenazonă — tablete	—	0,3
Aminofenazonă gentisin.	Gentamidon	0,5
Aminofenazonă — tablete	Pyramidon	0,3
Fenazonă — praf	—	0,5
Salicilat de fenazonă	Salipyrin	0,5
Fenilbutazonă — tablete	Elniedal	0,15
Monofenilbutazonă — drageuri	Arcomonol	0,3
Fenilbutazonă — tablete	Butazolidin	0,2
Oxifenbutazonă — drageuri	Tanderil	0,1
Indometacină	Aumno	0,025
Acid mefenaminic	Parkemed	0,25
Acid flufenamic	Arfel 100	0,1
Hidroclorură propoxifenică	Depromic	0,065
Hidroclorură propoxifenică	Develin retard	0,15
Hidroclorură propoxifenică	Doloxene	0,065

★

Hepazimaza, un nou medicament pentru terapia enzimelor şi dezintoxicarea ficatului.

Compoziţie: *fracţiuni enzimatice şi antitoxice ale ficatului (arginoza şi glucuronidoza), care se determină cu ajutorul testului BSP: 150 mg; levilit ad 1 în capsule rezistente la sucul gastric.*

Acţiune: *terapia enzimelor şi dezintoxicarea ficatului.*

Proprietăţi: *reglează funcţiunile de dezintoxicare şi metabolică ale celulei deteriorate a ficatului. Apără hepatocitele împotriva deteriorărilor toxice şi normalizează metabolismul ficatului, asigură în cazul stărilor de subnutriţie toleranţă faţă de carne şi creşterea apreciabilă în greutate.*

Indicaţii: *îmbolnăvirile la ficat şi urmările lor: hepatite toxice, infecţii, virusuri sau hepatite cauzate de medicamente, stări precirozice, ciroze compensate. Toate stările grave de subnutriţie cauzate de o alimentaţie insuficientă sau de o prelucrare nesatisfăcătoare a alimentelor în organism.*

Doza: *2—3 capsule înaintea fiecăreia din cele trei mese principale.*

Forma comercială: *flacoane a 40 tablete.*
Producător: *Laboratoires Français de Thérapeutique.*

★

S-a semnalat o îmbunătăţire substanţială în starea a patru pacienţi cu pietre la vezica biliară, care au fost trataţi cu tablete cu acid chenodeoxicolic. În cazul unuia din pacienţi, pietrele s-au dizolvat complet, în cazul celorlalţi trei s-au micşorat foarte mult.

★

În diagnosticarea îmbolnăvirilor glandei suprarenale se poate utiliza o cantitate mică de 19-iodcolesterol, care se obţine cu ^{131}I radioactiv.

★

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Industria chimică din R. D. Germană a cunoscut în ultimii ani importanți indici de creștere a producției și de diversificare a produselor. În raport cu întreaga producție industrială a anului 1960, în anul 1970 producția globală industrială a R. D. Germane a crescut de 1,81 ori în timp ce industria chimică a crescut de 2,18 ori. Dinamica dezvoltării industriei chimice din R. D. Germană n perioada 1960—1970 considerînd anul 1955 = 100 este îndicată în tabela de mai jos:
i

	1960	1965	1970
Industria chimică	152	222	322
Industria chimică de bază	143	201	269
Industria polimerilor	152	237	406
Industria de medicamente	230	402	571
Produse chimice diverse	157	211	235

Din examinarea acestor indici rezultă că ritmurile cele mai susținute de dezvoltare din cadrul subramurilor industriei chimice le-a avut industria de medicamente și industria polimerilor, respectiv producția de materiale plastice, fibre sintetice și cauciuc sintetic, restul produselor chimice anorganice și organice marcînd un ritm de creștere redus.
Dinamica producției principalelor produse chimice pe perioada 1950—1970 în R. D. Germană a fost următoarea:

	1950	1960	1970
Sulf, t	66 526	111 897	109 022
Acid sulfuric, t	300 447	729 941	1 099 204
Hidroxid de sodiu, t	149 822	327 049	412 819
Sodă calcinată	103 285	593 722	676 295
Hidroxid de potasiu, t	21 399	35 138	44 957
Amoniac, t	293 882	447 129	584 678
Carbid (300 l acetilenă/kg), t	606 000	923 000	1 248 000
Îngrășăminte potasice 1000 t	1 336	1 666	2 419
Îngrășăminte azotoase, t N	231 449	334 117	378 009
Îngrășăminte fosfatice, t P_2O_5	24 736	165 750	402 850
Metanol, t	37 754	73 392	163 487
Coloranți organici, t	4 869	8 423	13 437
Caprolactamă, t	1 066	9 052	33 785
Streptomicină, kg	—	4 770	10 040
Cloramfenicol, kg	—	3 759	31 423
Materiale plastice și rășini sintetice, t	—	115 100	370 200
Cauciuc sintetic, t	39 804	86 765	117 971
Fibre chimice, t	93 000	155 800	214 800

Volumul producției globale a industriei chimice din R. D. Germană a atins în anul 1970, 24 065,1 mil. mărci față de 162 140,3 mil. mărci cît a reprezentat volumul producției globale a întregii producții a Republicii Democrate Germane din același an. Exportul produselor industriei chimice din R. D. Germană a evoluat în perioada 1960—1970, după cum urmează:

	1960	1966	1970
Săruri de potasiu, 1000 t K_2O	1 092	1 374	1 739
Acid sulfuric, t	14 149	7 670	10 209
Sulfat de sodiu, t	195 528	176 324	173 424
Sodă calcinată, t	123 432	232 932	183 046
Carbonat de potasiu, t	8 893	9 393	8 364
Hidroxid de sodiu, t	23 677	25 645	21 640
Hidroxid de potasiu, t	6 668	7 222	12 401
Carbid, t	350	—	27 924
Negru de fum, t	6 641	7 970	8 646
Clorură de polivinil, t	13 457	22 224	8 769
Polistiren, t	715	674	1 582
Cauciuc sintetic, t	49 469	39 489	55 030
Lacuri și vopsele, t	9 495	14 443	24 654
Cerneluri tipografice, t	1 758	1 108	1 403
Hîrtie fotografică, 100 m^2	2 517	3 285	3 364

Exportul de produse fotografice și de antidăunători în mii mărci repartizat pe principalii consumatori este următorul în 1970:

	Produse fotografice	Antidăunători
U.R.S.S.	98 121	47 200
R. S. Cehoslovacia	38 497	—
R. P. Polonă	27 676	7 173
R. P. Bulgaria	15 576	16 715
R. P. Ungaria	13 327	16 192
R. S. România	20 561	—

Dinamica importului de materii prime și intermediare necesare industriei chimice din R.D.G. în perioada 1960—1970, a fost următoarea:

	1960	1966	1970
Țiței, 1 000 t	1 941	6 440	10 315
Fosfați, 1000 t P_2O_5	211,2	310,2	488,4
Minereuri de sulf, t	122 571	107 865	106 582
Asbest brut	7 795	26 839	52 015
Alumină, t Al_2O_3	25 917	29 058	63 303
Negru de fum, t	6 297	17 841	28 467
Îngrășăminte cu azot,	27 821	112 855	159 900
Îngrășăminte fosfatice, t P_2O_5	59 078	75 368	24 335
Benzen, t	57 836	39 786	19 897
Coloranți organici, t	2 685	3 513	5 227
Cauciuc natural, t	23 020	29 896	30 962
Medicamente 100 mărci	41 745	62 647	104 181
Gelatină foto, t	363	319	390

În anul 1970, s-au importat 9 233 000 t țiței din U.R.S.S., 38 875 t sulf din R.P. Polonă și 182 878 t bauxită din R. P. Ungară. Dinamica de dezvoltare a industriei chimice din R. D. Germană se încadrează în dinamica generală de dezvoltare a industriei chimice din țările socialiste care este exemplificată prin cîteva produse caracteristice în tabelele de mai jos:

Țara	Acid sulfuric, 1000 t			Carbonat de sodiu, 1000 t			Hidroxid de sodiu, 1000 t		
	1950	1960	1969	1950	1960	1969	1950	1960	1969
R. P. Bulgaria	—	123	498		128	265	—	17	49
R. D. Germană	300	730	1 104	103	594	640	150	327	394
R. P. Polonă	285	685	1 516	146	522	816	62	167	312
R. S. Cehoslovacia	252	553	1 034			106	48	115	179
U.R.S.S.	2 125	5 398	10 665	707	1 776	3 041	291	686	1 613
R. P. Ungară	67	178	454	—	—	—	6	10	49

Țara	Îngrășăminte azotoase, 1000 t azot			Îngrășăminte fosfatice, 1000 t P_2O_5		
	1950	1960	1969	1950	1960	1969
R. P. Bulgaria	—	84	264	—	41	140
R. D. Germană	231	334	391	25	166	369
R. P. Polonă	78	270	938	83	207	531
R. S. Cehoslovacia	35	140	299	61	147	289
U.R.S.S.	392	1 003	4 509	531	1 192	3 036
R. P. Ungară	13	57	300	27	45	170

O selecționare a celor mai importante tehnologii realizate în cursul anului 1971 pe plan mondial este prezentată în rîndurile care urmează.

INDUSTRIA CHIMICĂ ANORGANICĂ

— Un procedeu de obținere a aluminei cu o puritate de 99% pornind de la minereuri sărace cu un conținut de 10—15% Al_2O_3 a fost pus la punct în Mexic. Minereul este măcinat și amestecat cu apă pentru a se obține o suspensie ce se tratează cu amoniac și sulfat de potasiu. În aceste condiții precipită hidratul de aluminiu care după filtrare este tratat cu bioxid de sulf și acid sulfuric cu formare de sulfat de aluminiu.
Sulfatul de aluminiu este calcinat și transformat în alumină și trioxid de sulf.

— Un procedeu original de purificare a sodei caustice a fost recent pus la punct în S.U.A. În comparație cu procedeele convenționale care constau din operații de absorbție și filtrare, noul procedeu este electrolitic. Hidroxidul de sodiu rezultat din celulele cu diafragmă este introdus într-o a doua celulă de electroliză în care se reține pe catod metalele. În aceste condiții conținutul în fier este redus la sub 0,5 p.p.m. față de 3,5 p.p.m. în procedeele convenționale, iar cel în nichel la sub 0,3 p.p.m. față de 0,5 p.p.m. în procedeele convenționale. Conținutul în plumb este redus la 0,4 p.p.m., iar cel în cupru sub 0,1 p.p.m.

— Caolinul poate deveni organofil printr-un nou procedeu de tratare care permite dispersarea acestuia în hidrocarburi, obținîndu-se șlamuri cu un conținut ridicat în caolin și cu o viscozitate redusă.
Procedeul, pus la punct în S.U.A., se prevede a fi aplicat în industria hîrtiei, la fabricarea izolatorilor electrici și la prelucrarea materialelor plastice. Procedeul denumit OX a fost experimentat în fază-pilot.

— Un reactor izotermic echipat cu un amestecător cu o putere de 300 cP este apt pentru obținerea acidului fosforic prin atacul apatitei cu acid sulfuric, fără să mai fie necesară măcinarea prealabilă a rocilor fosfatice cu consumul corespunzător de energie. Procedeul a fost pus la punct într-un pilot cu o capacitate de producție de 25 t/zi acid fosforic de firma Badger.

— Unul din centrele de cercetare aparținînd NASA a elaborat un procedeu pentru recuperarea cuprului dintr-o soluție acidă conținînd cupru și zinc sau pentru recuperarea cadmiului dintr-o soluție amoniacală conținînd cadmiu și zinc sau pentru recuperarea clorurii feroase anhidre dintr-o soluție de clorură ferică într-un mediu neapos. Procedeul de recuperare constă din bombardarea soluțiilor respective cu electroni de energie înaltă.

— Un procedeu de valorificarea nămolurilor roșii rezultate ca deșeu la fabricarea aluminei a fost de asemenea pus la punct în S.U.A. într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 10 t/zi. El constă din uscarea, aglomerarea și calcinarea acestor nămoluri. Se afirmă că cu ajutorul acestui procedeu se obține oțelul la un preț competitiv cu cel obținut prin decarburarea fontei.

— O metodă pentru concentrarea minereurilor de nichel care conțin circa 1% nichel și 0,1% cobalt constă din tratarea acestor minereuri cu acid sulfuric. Pe baza experienței acumulate într-o instalație-pilot de 50 t/zi s-a ajuns la concluzia că această metodă permite obținerea unui concentrat cu un conținut de 50% nichel și 5% cobalt.

— Un procedeu original de extracția metalelor neferoase din soluții amoniacale constă din adsorbția acestora pe lignit. Apoi lignitul este încălzit pentru recuperarea metalelor volatile (cuprul și zincul) și în continuare pentru recuperarea nichelului și argintului.

— Reducerea consumului de cocs la furnal prin înlocuirea parțială a acestuia cu ajutorul unui gaz de sinteză obținut prin reformare cu vapori a gazului natural este experimentată de Kellog pentru reducerea oxizilor de fier. Un procedeu folosind un catalizator similar este în curs de experimentare și de către firma Lummus. În general, se urmărește obținerea unui gaz care să conțină minimum 95% hidrogen și oxid de carbon.

INDUSTRIA CHIMICĂ ORGANICĂ

— Un procedeu de fabricare a acrilonitrilului din propilenă și amoniac, folosind un reactor în pat fix cu patru straturi de catalizator în loc de două, a fost aplicat industrial în Mexic într-o instalație cu o capacitate de producție de 24 000 t/an. Se afirmă că această modificare asigură un profil de temperatură mai uniform și un grad de conversie superior.

— Un procedeu de purificarea etilenei cu recuperarea acetilenei prin absorbția acesteia într-un solvent selectiv a fost pus la punct de către firma Linde din R. F. a Germaniei. Metoda permite reducerea conținutului în acetilenă a etilenei destinate polimerizării la sub 5 p.p.m. Se apreciază că pe această cale la o piroliză cu o capacitate de producție de 400 000 t/an etilenă se pot separa și valorifica anual 7000 t acetilenă.

— Du Pont de Nemours a pus la punct un procedeu de obținerea adiponitrilului prin hidrocianurarea butadienei folosind un nou sistem catalitic, pe baza căruia se construiește o instalație industrială.

— Un procedeu de obținere directă a alcoolilor alifatici C_{10} — C_{24} din parafine, a fost pus la punct în U.R.S.S. Pe măsura formării alcoolilor, aceștia sînt transformați în borați stabili așa încît oxidarea nu duce la formarea de acizi grași.

— Obținerea butadienei prin dehidrogenarea oxidativă continuă a butenelor în prezență de catalizator constituie un nou procedeu pus la punct de către Philips Petroleum, care se afirmă că asigură un grad ridicat de conversie și o

selectivitate înaltă. Procedeul a fost aplicat într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 125 000 t/an butadienă.

— Un procedeu de obţinere directă a clorfluorometanilor prin halogenarea directă a gazului metan a fost pus la punct de către grupul italian Montecatini Edison. El constă din tratarea metanului cu clor şi acid fluorhidric în prezenţă de catalizator în strat fluidizat la temperaturi de circa 400°C. Din instalaţie se separă CCl_3F şi CCl_2F_2, restul produselor halogenate recirculîndu-se. Pe baza acestui procedeu s-a construit o instalaţie de 500 t/an cu extindere la 12 500 t/an.

— În Japonia s-a aplicat industrial într-o instalaţie de 20 t/an un procedeu de fabricare a cresolilor pornind de la toluen şi propilenă. Alchilarea toluenului decurge în fază lichidă cu formarea de orto, meta şi paracumen, care sînt separate prin distilare de toluen nereacţionat şi de poliizopropilbenzen. Amestecul de cumeni este oxidat catalitic la hidroperoxizi, care sînt separaţi de produsele nereacţionate şi descompuse în prezenţa unui catalizator acid în crezoli şi acetonă.

— Butadiena este folosită la fabricarea dehidroadiponitrilului prin condensarea cu iod şi cianură de cupru cu formarea unui complex de iodură cuproasă — dihidroadiponitril conform unui procedeu recent pus la punct de Esso-Research.

— În Japonia s-a elaborat un procedeu pentru obţinerea de detergenţi sulfonaţi din parafine liniare folosind ca iniţiator în reacţia de sulfoxidare a parafinelor o sursă de radiaţii.

— Folosind un nou catalizator şi un procedeu de polimerizare în suspensie, firma Goodrich-Chemical a reuşit să obţină cu randamente superioare un copolimer etilen-propilenic. Procedeul a fost aplicat într-o instalaţie de 25 000 t/an.

— Folosind un nou tip de anod poros, Phillips Petroleum a reuşit să pună la punct un procedeu de fluorurare electrochimică a hidrocarburilor în celule în care atît materiile prime cît şi produsele fluorurate nu pot migra din spaţiul anodic odată cu electrolitul.

— În U.R.S.S. s-a pus la punct un procedeu de fabricarea izoprenului din izobutilena obţinută din izobutan prin dehidrogenare.

În Japonia procedeul de fabricare a alcoolului izopropilic prin hidratarea directă a propilenei în prezenţă de catalizator într-o singură fază este în curs de aplicare într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an.

— Grupul vest german Hoechst împreună cu Societatea Chemische Werke Hülls au elaborat un procedeu interesant pentru obţinerea olefinelor prin cracarea oricăror hidrocarburi începînd cu metanul şi terminînd cu ţiţeiul brut. Noul procedeu constă din încălzirea hidrogenului într-un jet de plasmă la temperaturi între 3500 şi 4000°K şi amestecarea acestuia cu hidrocarburile destinate cracării. Gazele cracate sînt răcite brusc cu rezidii petroliere lichide. Se afirmă că randamentul în acetilenă şi etilenă poate atinge 80%.

— Polibutena — 1 se poate obţine conform unui procedeu elaborat de Chemische Werke Hülls din *n*-butenă-1 purificată în prealabil pentru eliminarea apei, oxigenului, compuşilor cu sulf, acetilenei şi dienelor. Butena este polimerizată conform acestui procedeu într-o autoclavă cu agitator în prezenţa unui catalizator Ziegler. Din trei tone de fracţie C_4, conţinînd în medie 50% n-butene, se obţine o tonă de polimer izotactic avînd o greutate moleculară între 1 şi 3 milioane. Produsul finit se prezintă sub forma unor granule.

— Un procedeu de fabricarea ureei care implică o recirclare totală a fost pus la punct în S.U.A. asigurînd un randament de conversie ridicat (70—72%). Conţinutul în biuret este menţinut redus pentru a permite obţinerea ureei prin simplă evaporare. Procedeul implică folosirea unui analizor exterior care să impiedice posibilitatea precipitării carburantului în pompele de recirculare.

— În Franţa s-a pus la punct un procedeu de fabricare a nylonului 12 pornind de la ciclododecan, nitrozilsulfat şi acid sulfuric. Nitrozarea ciclododecanului decurge fotochimic.

— Grupul General Electric a elaborat o metodă de electroplacarea materialelor plastice care constă din acoperirea iniţială a acestora cu o peliculă conţinînd oxizi de indiu, de cadmiu, de zinc sau de plumb. Prin reducerea oxizilor de pe suprafaţa obiectelor din materiale plastice, aceasta devine conductoare şi astfel obiectele pot fi placate electric.

— Firma Kellog a pus la punct un procedeu de eliminare a amoniacului şi a bioxidului de carbon din apa condensată din reformerele cu aburi. Noul procedeu constă din spălarea condensului cu un curent de abur. În aceste condiţii, conţinutul în amoniac al condensului este redus de la 1000 la sub 50 p.p.m, iar cel în bioxid de carbon de la 2500 p.p.m. la sub 150 p.p.m.

Metode de combatere a poluării

— Pentru recuperarea acidului clorhidric din hidrocarburile clorurate rezultate ca subprodus la fabricarea clorurii de vinil şi a dicloretanului, acestea sînt arse, cu formare de bioxid de carbon, acid clorhidric şi apă. Produsele de reacţie sînt răcite rapid şi apoi trimise la o instalaţie de absorbţie pentru separarea acidului clorhidric sub formă de soluţie. Procedeul descris, pus la punct de Goodrich Chemical Co., este aplicat într-o instalaţie care dispune de o capacitate de producţie de 12 000 t/an acid clorhidric şi care a costat aproximativ 1,3 milioane dolari an.

— Eliminarea fenolului din apele reziduale conţinînd circa 100 mg/l fenol, respectiv reducerea conţinutului în fenol la 1 mg/l se realizează conform unui nou procedeu prin trecerea apelor peste straturi de cărbune activ. *P*H-ul soluţiilor se corectează prin adaus de var, iar instalaţia de defenolare conţine trei filtre cu cărbune activ, din care unul este folosit la adsorbţie, iar celălalt este regenerat prin desorbţie.

— Deşeurile urbane solide conţinînd carbon, precum şi cele industriale sau agricole sînt supuse conform unui nou procedeu pus la punct de Bureau of Mines (S.U.A.) unei hidrogazeificări cu formare de metan.

— Eliminarea bioxidului de sulf rezidual se realizează conform unui procedeu pus la punct de Kureha (Japonia) prin spălarea gazelor după eliminarea prafului şi răcirea acestora, cu o soluţie de hidroxid de sodiu. Sulfatul de sodiu format cristalizează pe măsura concentrării soluţiei şi este separat. Filtratul este recirculat, iar sulfitul este uscat.

— Institutul francez de petrol a pus la punct un procedeu aplicat în prezent în Japonia prin care se elimină bioxidul de sulf şi hidrogenul sulfurat prin spălarea gazelor ce conţin aceste produse cu un solvent care conţine dizolvat un catalizator ce duce la formarea de sulf elementar şi apă. Sulfulelementar rezultat este filtrat şi uscat. Se afirmă că procedeul este avantajos, necesită investiţii reduse şi cheltuieli de exploatare minime.

— Eliminarea uscată a bioxidului de sulf constituie obiectul unui procedeu pus la punct de Shell Oil, industrializat de U.O.P. şi aplicat de Showa-Hokkaichi—Japonia. Gazele conţinînd bioxid de sulf sînt trecute prin straturi paralele de oxid de cupru pe suport de alumină, care adsorb bioxidul de sulf. Prin punerea în funcţiune a două uscătoare în paralel se realizează un proces continuu. Gradul de reţinere al bioxidului de sulf este de peste 90% din cel existent iniţial în gaze.

— Un alt procedeu de recuperarea sulfului pus la punct în S.U.A. constă din hidrogenarea catalitică a gazelor reziduale cu formare de hidrogen sulfurat, care este apoi extras cu ajutorul unui solvent selectiv şi apoi transformat în sulf elementar.

— Pentru eliminarea bioxidului de sulf şi a unor particule de sulf elementar din gazele de ardere a unor fracţiuni petroliere grele în termocentrale, în Suedia s-a pus la punct un procedeu de spălare a gazelor cu lapte de var. Se afirmă că prin purificarea gazelor în două trepte procedeul permite eliminarea a 90—95% din bioxidul de sulf existent iniţial în gaze şi 99% din particulele de sulf elementar.

În afara procedeelor enumerate este de semnalat faptul că în cursul anului 1971 au apărut un mare număr de procedee de hidrogenare a cărbunilor pentru obţinerea de hidrocarburi lichide, cîteva procedee de obţinerea gazului metan prin gazeificarea cărbunilor, noi procedee de cracare catalitică care permit fie extinderea actualei baze de materii prime destinată cracării, fie îmbunătăţirea randamentului în olefine inferioare.

De asemenea, ca urmare probabil a legislaţiilor din ce în ce mai severe cu privire la combaterea poluării aerului şi a apei, a apărut un mare număr de procedee de desulfurarea gazelor reziduale de tratarea apelor reziduale cu schimbători de ioni, de prelucrarea apelor reziduale rezultate la extracţie şi prelucrarea minereurilor, a fluidelor reziduale radioactive, a deşeurilor solide provenite din larga utilizare a ambalajelor din materiale plastice, procedee de desalinare a apei prin electrodializă sau prin îngheţare şi altele.

Toate aceste rezultate ale activităţii uriaşe de cercetare ce se desfăşoară pe plan mondial în industria chimică ilustrează preocupările principale de perfecţionare a procedeelor existente, de elaborarea unor noi produse, de valorificarea superioară a unor subproduse, de combaterea poluării aerului şi a apei, de orientare spre cărbuni ca viitoare sursă de hidrocarburi şi de acoperirea necesarului de apă prin folosirea apeide mare.

Industria îngrăşămintelor cu azot a ţărilor socialiste din Europa a atins în anul 1971 peste 8,7 milioane tone N, Europa răsăriteană devenind zona geografiică cu cea mai mare producţie de îngrăşăminte de azot de pe glob. Creşterea producţiei acestei regiuni cu 15% în comparaţie cu anul anterior a făcut ca poziţia ţărilor vest-europene în producţia mondială de azot să scadă în ultimii cinci ani de la 30 la 26%. În aceleaşi condiţii, ponderea producţiei de îngrăşăminte cu azot a scăzut de la 23 la 17% în ultimii şase ani pentru ţările membre ale Pieţii Comune. În multe ţări capitaliste din Europa, ca, de exemplu, Anglia, Turcia, Olanda şi chiar şi R. F. a Germaniei, în care consumul de îngrăşăminte cu azot a crescut în anul trecut, anii 1970 şi 1971 au fost ani grei pentru producătorii de îngrăşăminte azotoase.

Dintre ţările capitaliste s-a remarcat anul trecut o creştere mai importantă a consumului de îngrăşăminte cu azot în Anglia şi Danemarca, în cele patru ţări principale membre ale Pieţii Comune şi anume Franţa, R. F. a Germaniei, Italia şi Olanda, creşterea consumului în anul trecut nedepăşind 5%. Revistele de specialitate menţionează că această creştere s-a acoperit în cea mai mare parte prin import, şi în mod deosebit prin import din ţările socialiste. O creştere importantă a producţiei şi consumului de îngrăşăminte cu azot s-a realizat în R. D. Germană, R. P. Ungară şi R. S. Cehoslovacă. În Uniunea Sovietică producţia de îngrăşăminte cu azot a crescut în anul trecut cu 17,5%, o parte din producţie fiind exportată în Cuba, în India şi în numeroase ţări africane. Consumul intern de îngrăşăminte azotoase al Uniunii Sovietice a crescut în anul 1971 cu 14%.

Ca urmare a sarcinilor de dezvoltare prevăzute prin actualul plan cincinal cu privire la producţia de îngrăşăminte cu azot, în Uniunea Sovietică se vor construi în perioada 1972—1975 numeroase unităţi noi de amoniac şi de fosfat de amoniu, care, împreună cu sulfatul de amoniu rezultat ca subprodus din instalaţiile de caprolactamă şi de acrilonitril, vor spori substanţial producţia de îngrăşăminte cu azot.

În America de Nord consumul de îngrăşăminte cu azot a crescut în anul 1970/71 cu 8% faţă de anul anterior atingînd un nivel de 7,5 milioane tone N, iar producţia a crescut cu 4,6%, atingînd 7,9 milioane tone N.

În Asia consumul de îngrăşăminte azotoase a crescut cu peste 16% în anul 1970/71 faţă de anul anterior, datorită în principal creşterii consumului de îngrăşăminte din R. P. Chineză şi din India. În aceeaşi perioadă producţia a crescut cu 7,6% atingînd 5,35 milioane tone. În Japonia consumul intern de îngrăşăminte azotoase a scăzut cu 11,6% ca urmare a reducerii culturilor de orez. Japonia urmează să exporte R. P. Chineze între septembrie 1971 şi august 1972, 1 125 000 t N sub formă de sulfat de amoniu, uree şi clorură de amoniu la un preţ de 4—5 dolari pe tonă mai redus decît în anul anterior. Situaţia dificilă în care se găseşte industria japoneză a îngrăşămintelor azotoase a determinat pe unele companii să nu plătească dividente anul trecut acţionarilor lor. De asemenea, s-a accelerat procesul de dezafectare a unor instalaţii vechi de amoniac şi uree.

Nivelul producţiei de îngrăşăminte azotoase din Japonia a scăzut în medie cu 5% în ultimul an, producătorii japonezi căutînd noi pieţe de desfacere în India, Indonezia, Africa, Mexic şi Ceylon, livrînd îngrăşăminte pe credite în yeni. În Kuweit prin punerea în funcţiune a unor noi capacităţi acesta a exportat în R. P. Chineză 150 000 t uree şi a încheiat un contract cu Sudanul pentru exportul pe o perioadă de 5 ani, începînd cu anul 1972 a 800 000 tone uree şi sulfat de amoniu. Volumul livrărilor este estimat la 50 milioane dolari.

În ţările Americii de Sud, producţia şi consumul de îngrăşăminte cu azot a crescut în anul 1970/71 cu 20% faţă de anul anterior, cea mai mare creştere de consum şi anume de peste 100 000 t N fiind înregistrată în Brazilia. Creşterea producţiei s-a realizat prin ridicarea gradului de utilizare a capacităţilor de producţie instalate în Brazilia, Chile, Columbia şi Peru. În America Centrală şi în Mexic producţia a scăzut uşor ca urmare a unor importuri importante de sulfat de amoniu.

În Africa, producţia de îngrăşăminte azotoase a crescut în 1970/71 cu 16,9% faţă de anul anterior, atingînd 475 000 t. În aceeaşi perioadă consumul a crescut cu numai 12,6% în principal în Egipt, Rhodesia şi Republica Africa de Sud. În Australia nivelul producţiei şi consumului de îngrăşăminte azotoase a atins în anul 1970/71 200 000 t N. Producţia a fos totuşi cu 5% mai mare decît consumul intern. Exportul de îngrăşăminte azotoase pe regiuni geografice, exprimat în mii tone azot a fost în ultimii trei ani următorul:

	1968/69	1969/70	1970/71
Europa de vest	3 190	2 771	2 953
Europa de est	564	737	801
America de Nord	1 161	1 123	970
America Centrală	130	132	56
America de Sud	114	84	76
Africa	13	30	23
Asia	1 027	1 412	1 220
Australia	—	10	10
Lumea întreagă	6 199	6 299	6 119

Din examinarea evoluţiei exportului de îngrăşăminte azotoase rezultă că în timp ce pe plan mondial volumul exportului s-a menţinut practic constant cu un uşor declin în ultimul an şi că acest declin se resimte mai accentuat la exportatorii de îngrăşăminte cu tradiţie, cum sînt ţările vest-europene şi cele de pe continentul nord-american, exportul ţărilor socialiste a crescut în ultimii trei ani cu circa 50%.

În anul 1972, experţii apreciază că, deşi s-au dezafectat numeroase instalaţii vechi de amoniac care au devenit neeconomice, omenirea va continua să dispună de un excedent de capacitate nefolosit, ca urmare a punerii în funcţiune a unor noi instalaţii gigant. Pe baza unor estimări orientative, în anul 1972, omenirea va dispune de o capacitate de producţie instalată şi nefolosită de circa 2,5 milioane tone N. Exportul mondial de îngrăşăminte azotoase se apreciază că va menţine tendinţa de scădere creată, crescînd însă exportul de fosfat de amoniu, al cărui nivel exprimat în azot este estimat că va atinge în anul 1972 1,2 milioane tone. În ceea ce priveşte azotatul de amoniu nu există indicii privind o creştere importantă a capacităţii de producţie pe plan mondial. Creşterile de producţie din ţările est-europene se apreciază că vor fi absorbite de producţia de îngrăşăminte complexe.

Capacităţile noi de uree realizate pe plan mondial în ultimii ani continuă să pună într-o situaţie dificilă actualul excedent de capacitate.

Dar industria de îngrăşăminte trece şi printr-o altă serie de dificultăţi. Ecologii au ridicat în S.U.A. problema creşterii conţinutului în nitraţi a apei potabile ca efect al folosirii unor cantităţi prea mari de îngrăşăminte. Pe baza unor cercetări recente, Departamentul de Control al poluării din Statul Illinois — S.U.A. a ajuns la concluzia că volumul de îngrăşăminte folosite trebuie plafonat pe baza unor reglementări, întrucît, după părerea ecologilor acestui departament, excesul de nitraţi în apă poate constitui un pericol pentru sănătatea oamenilor. Această opinie se bazează pe cercetările făcute la Institutul de tehnologie din Massachusetts, din care rezultă că microorganismele existente în natură pot reduce nitraţii la nitriţi care în organisme pot fi transformaţi în nitrosamine care sînt cancerigeni. Tot pe seama conţinutului ridicat de nitraţi din apa potabilă se atribuie şi formarea de methemoglobină în sînge, cu toate neajunsurile pe care aceasta le produce.

Cercetările făcute asupra provenienţei nitraţilor din apele multor rîuri şi lacuri au demonstrat că acestea provin în mare parte din îngrăşămintele aplicate în cantităţi excesive. În lacul Decatur, care este folosit pentru alimentarea cu apă a oraşului cu acelaşi nume, conţinutul mediu în azot nitric a crescut de la 2,0 mg/l în perioada 1956—1961 la 7,4 mg/l în perioada 1966—1969. Este de menţionat faptul că în conformitate cu legislaţia în vigoare în S.U.A., cantitatea maximă de azot nitric admisă în apa potabilă este de 10 mg/l.

Determinarea provenienţei nitraţilor din ape se bazează pe constatarea făcută că azotul din sol conţine şi cantităţi dozabile de azot 15. Creşterea conţinutului de azot 15 a permis să se tragă concluzia că în lacul Decatur 55 $\pm$ 10% din azotul existent sub formă de nitraţi provin din îngrăşăminte. Deşi această concluzie este controversată de unii specialişti, problema excesului de îngrăşăminte rămîne deschisă. Este de subliniat de asemenea rolul excesului de fosfaţi în eutroficarea apelor. Cercetări biologice au dovedit că în organismul animalelor

creatina reacționează cu nitrații cu formare de sarcosină și apoi de N-nitrososarcosină, care s-a dovedit puternic cancerigenă la șoareci.
Rezultatele cercetărilor efectuate pînă în prezent și care trebuie considerate ca un început au permis centrului de Control al Poluării din Illinois să propună pentru prima oară în S.U.A., următoarele norme de utilizare a îngrășămintelor:

— Pentru îngrășămintele cu azot cantitatea de îngrășămînt maxim admisă este de 22,5 kg azot pe acru pe orice sol ori cultură, cu excepția solurilor nisipoase. În cazul solurilor nisipoase nu se recomandă utilizarea de îngrășăminte cu azot, în cazuri speciale admițîndu-se folosirea la maximum 13 kg de azot pe acru. Pentru cereale se recomandă să nu se depășească 100 kg azot pe acru în primul an și 90 kg în al doilea an și anii următori. Se recomandă în general ca în anii următori, în funcție de natura solului și a culturii și în funcție de faptul dacă este sau nu irigat, să se stabilească cantitatea maximă de îngrășăminte cu azot. Pe solurile înghețate se recomandă să nu se aplice îngrășăminte dacă panta terenului depășește 5%.

— Pentru îngrășămintele fosfatice cantitatea maximă de P_2O_5 pe an și acru este de 50 kg, dacă solul conține peste 20% substanțe organice.

Pe terenurile înghețate se recomandă să nu se aplice îngrășăminte fosfatice dacă panta terenului depășește 5%. Gunoiul de grajd se recomandă să nu se aplice pe terenurile de drenaj natural sau cele din apropierea rîurilor sau lacurilor.
În propunerile menționate se precizează că pentru potasiu, calcar, și microîngrășăminte nu s-au propus reglementări întrucît nu s-a constatat că aceste produse contribuie la procesele de eutroficare sau la crearea de compuși toxici în apă.

* * *

În Uniunea Sovietică a început construcția unei fabrici de polietilenă de densitate joasă, cu o capacitate anuală de 120 000 t ce va costa 15 mil. lire. Darea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1975. Echipamentul va fi livrat în următorii trei ani de către firma Salzgitter și va fi plătit în produs finit.

★

În Olanda, la Middelburg, este prevăzut să se monteze o fabrică de rășini sintetice cu o capacitate anuală de 15 000 t. Investițiile sînt evaluate la 10—15 mil. guldeni și vor începe la sfîrșitul acestui an.
Ca materie primă, se vor folosi subprodusele rezultate la cracarea produselor nafta. Intrarea în producție va avea loc în 1973.

★

În Sicilia, la Priolo, Societatea Montedison realizează o fabrică pentru producerea bioxidului de titan ce va costa circa 81 000 mil. lire. O instalație similară, construită de aceeași firmă la Scarlino, nu a fost dată în producție deoarece nu s-a obținut aprobarea de funcționare, problema efluenților nefiind rezolvată la nivelul cerut de normele în vigoare.

★

În Cehoslovacia, la Sala, se montează cu ajutorul tehnic al firmei Uhde o fabrică pentru sinteza amoniacului, cu o capacitate de 1000 t/zi, și un depozit de 15 000 t.
Cele șase compresoare centrifugale importate sînt proiectate de firma suedeză Stal Refrigeration A B.

★

În Republica Federală a Germaniei, în cadrul complexului de la Wesseling, s-a pus în funcțiune o instalație pentru fabricarea 2-monometil α-mercapto-4,6-dicloro-1,3,5-triazină.
Produsul fabricat după procedeul Degussa folosește ca materii prime clorura de cianuril și metilmercaptanul, ambii obținuți în același complex.
Produsul finit servește ca intermediar la obținerea ierbicidelor cu mare selectivitate, pesticidelor, coloranților.
De asemenea, aici se studiază conversia și a altor metilmercaptani utilizați ca intermediari.

★

În Venezuela, în cadrul complexului petrochimic de la El Tablazo, se construiește o instalație de electroliză cu o capacitate anuală de 40 000 t clor, echipată cu 24 de celule cu amalgam de mercur Nora tip 14 M2. Intrarea în producție va avea loc în 1974.
Clorul se va folosi la fabricarea clorurii de vinil monomer.

★

Societatea Du Pont produce la Sabine River dinitrilul acidului adipic, pornind de la butadienă și utilizînd un nou catalizator pe bază de nichel. În prima fază a procesului are loc adiția acidului cianhidric la butadienă, cu obținerea unui amestec de mononitril nesaturat ce se separă ușor, se izomerizează și se purifică. În faza următoare, se adiționează încă HCN, iar din amestecul format se separă dinitrilul acidului adipic.

★

În Japonia, la Kawasaki, Societatea Toray construiește o instalație de separarea *p*-xilenului cu o capacitate anuală de 100 000 t *p*-xilen, ce va lucra după un procedeu propriu.
Separarea are loc la temperatură joasă datorită utilizării unei substanțe cu putere absorbantă mare. Randamentul depășește 90%.
Izomerizarea xilenului se efectuează la 250—550°C în prezența unui catalizator ce rămîne activ mai mult de doi ani.

★

În Italia, la Taranto, urmează să se construiască trei fabrici identice pentru cracarea aerului, cu o capacitate zilnică fiecare de 1100 t oxigen și 330 t azot. O parte din producție se va livra sub formă lichidă. Toate instalațiile se vor realiza de către Societatea Nuovo Pignone.

★

În Anglia, la Flixborough, a intrat în funcțiune, după o oprire în vederea extinderii și totodată a modernizării, instalația de caprolactamă.
Fabrica este proiectată după procedeul DSM, care prezintă avantajul că rezultă concomitent ca produs secundar cantități mult reduse de sulfat de amoniu.
Capacitatea anuală de producție a crescut de la 20 000 la 78 000 t, obținîndu-se numai 36 000 t sulfat de amoniu.

★

La Ludwigshaffen — Republica Federală a Germaniei, s-a terminat construcția unei fabrici de uree, cu o capacitate anuală de 340 000 t, ce aplică procedeul Mitsui-Toatsu.
Aceasta a fost montată de BASF în colaborare cu Toyo Engineering Corp.
O parte din uree se va folosi la fabricarea melaminei.

★

În Tanzania, în cadrul combinatului de îngrășăminte complexe de la Tanga, sînt în construcție fabrici pentru producerea de: acid sulfuric, fosforic, sulfat de amoniu, fosfați de amoniu, superfosfat triplu și îngrășăminte compuse.
Capacitatea anuală de producție este de 20 000 t sulfat de amoniu, 50 000 t fosfat diamoniacal și 40 000 t îngrășăminte compuse de tipul 3—27—18, necesar pentru fertilizarea tutunului. Amoniacul necesar fabricației se importă.

★

În Cuba, la Cienfuegos, se construiește un mare complex pentru fabricarea îngrășămintelor, cu o capacitate anuală de 460 000 t azotat de amoniu și uree.
Constructorul principal este Societatea Simon-Carves, care răspunde de proiectare, echipament și montaj, precum și de punerea în funcțiune. Fabrica de amoniac, cu o capacitate zilnică de 700 t, folosește ca materie primă produse nafta importate din U.R.S.S.
Bioxidul de carbon este recuperat după procedeul Giammarco-Vetrocoke, o parte fiind utilizat la sinteza ureei.
Pentru comprimarea și recircularea gazelor de sinteză, se folosesc compresoare centrifugale Nuovo Pignone.
Amoniacul lichid este depozitat în rezervoare sferice de 5 atm.

O parte din amoniac este folosit la fabricarea a 150 t/zi acid azotic 100%, ca acid de 56%, după procedeul Stamicarbon, ce lucrează la 5 atm şi obţine abur de 17 atm.
Fabrica de azotat de amoniu este proiectată să producă zilnic 855 t. Acidul azotic este neutralizat cu amoniacul la 4 atm, după care soluţia este concentrată în două trepte la 99,5% şi apoi perlată în turnuri de granulare complet automatizate. După răcire, granulele se pudrează pentru a li se îmbunătăţi proprietăţile de depozitare.
Fabrica de uree, cu o capacitate zilnică de 550 t, lucrează după procedeul cu recirculare totală. Sinteza are loc la circa 200 atm, după care soluţia se concentrează la 99,8% în două evaporatoare sub vacuum, de construcţie specială, pentru a reduce la minimum formarea biuretului. Topitura de uree se perlează şi apoi se însăcuieşte.

★

În Republica Federală a Germaniei, Linde A. G. şi Heinrich Koppers GmbH construiesc prima fabrică pentru lichefierea şi depozitarea gazelor naturale în perioada lunilor de vară, cînd cererea nu este prea mare, şi reevaporarea lor atunci cînd cererea este maximă.
Gazul natural este mai întîi purificat de apă şi bioxid de carbon, după care se lichefiază la —185°C. Rezervorul de depozitare, cu un diametru de 43 m şi o înălţime de 21 m, poate înmagazina 30 mil. l gaz lichefiat, ceea ce corespunde la 17 mil. N m^3gaz.
Aceleaşi firme au construit două instalaţii identice în S.U.A.

★

Uniunea Sovietică a semnat la sfîrşitul lunii februarie un contract de colaborare cu firma BASF privind realizarea unei instalaţii de hidroxilamină, necesară obţinerii caprolactamei, care la rîndul ei se foloseşte la fabricarea fibrelor sintetice.
Capacitatea instalaţiei este de 16 000 t/an şi va costa 20 mil. DM. Intrarea în funcţiune va avea loc în 1974.

★

În Republica Democrată Germană este planificată instalarea a încă 90 aşazise centre de agrochimie, pe lîngă cele 180 existente. Acestea, dispunînd de utilaje moderne, printre care un parc de avioane, au sarcina de a contribui la intensificarea producţiei agricole. Centrele de agrochimie preiau distribuirea, printre altele, a îngrăşămintelor minerale şi a ierbicidelor, pentru întreprinderile agricole.

★

După succesul cu aşa-numitul anod cu dimensiuni stabile, firma italiană De Nora a pus la punct un nou electrolizor pentru electroliza clorurilor alcaline, denumit „Glenor V". Este vorba despre un aparat de tip filtru-presă, care cuprinde mai multe celule bipolare cu diafragmă, care sînt prevăzute cu un anod cu dimensiuni stabile. Electrolizorul poate lucra, după cum o cere optimizarea procedeului, la densităţi de curent diferite. Avantajele noului electrolizor constau, în principal, în durata prelungită a vieţii diafragmei, securitate mărită, cost de energie redus, produse de mai bună calitate.
Electrolizorul „Glanor V" este cel mai indicat pentru instalaţii mari, care produc pînă la 500 t/an clor într-un singur circuit de curent.

★

În cursul acestui an, în combinatul de azot de la Pulawy-Polonia se vor investi peste 250 mil. Zl. În acest fel, se vor realiza trei fabrici de oxigen, una de acid sulfuric şi alta de oleum.
Investiţiile includ procurare de echipament şi lucrări de construcţii, instalaţii şi montaj.

★

Dintre obiectivele mai importante ale planului cincinal al Bulgariei, privind industria chimică, se menţionează: o fabrică de fibre chimice la Svistov, o instalaţie de sodă calcinată de 1,4 mil. t şi un combinat de îngrăşăminte pe valea Devnya, extinderea combinatului petrochimic de la Burgas la 12 mil. t/an petrol brut şi noi instalaţii de poliizopren şi bioxid de titan, ce se vor realiza în colaborare cu ţările socialiste.
În cursul acestui cincinal, producţia de sodă se va tripla, iar cea de îngrăşăminte se va mări de două ori.
Producţia de fibre chimice va creşte de la 2,7 kg la circa 10 kg pe cap de locuitor.

★

În Spania, la Valladolid, urmează să intre curînd în funcţiune prima fabrică de îngrăşăminte complexe N.P.K. de 100 000 t/an, care aplică procedeul nitric Kampka-Nitro, aparţinînd firmei vest-germane Chemische Fabrik Kalk, şi cu cristalizarea continuă după metoda Severoceske Chemicke Zavody, Cehoslovacia.
Iniţial, darea în producţie era prevăzută pentru anul 1971.
Caracteristica procedeului constă în faptul că suspensia, rezultată la descompunerea rocii fosfatice, cu acid azotic, în vederea cristalizării azotatului de calciu, este răcită direct cu un lichid nemiscibil cu apa. Solubilitatea în apă a P_2O_5 ajunge la 90%.
Raportul N: P_2O_5 din produsul finit poate varia între 0,5 : 1 şi 2 : 1.
Ca sortimente de bază se vor fabrica: 16-16-16; 12-24-12; şi 12-12-24. Constructorul principal este firma Bamag.

★

În perioada 1971—1975, Uniunea Sovietică va investi în industria de fibre chimice peste 2 000 mil. ruble, urmînd să producă astfel încă 600 000 t/an. Dintre noile unităţi, cea mai importantă rămîne a doua linie de fabricaţie de la combinatul Moghilev, cu o capacitate anuală de 80 000 t.
De asemenea, în Siberia, la Zaozernîi, este planificat a se construi o fabrică mai mare, de 120 000 t/an. Altele sînt prevăzute la Grodno Barnaul şi Jitomir, dar o parte substanţială din producţia prevăzută se va realiza prin extinderea capacităţilor existente la Volzhsk, Daugavpilo, Kaunas, Karsk, Engels şi Shchekino.
Majoritatea tehnologiilor aplicate sînt puse la punct în U.R.S.S., procedee continue de fabricarea nylonului şi fibrelor pe bază de viscoză fiind deja în funcţiune.

★

Societatea vest-germană Veba Chemie a pus la punct un nou procedeu de fabricare a alcoolului izopropilic. După studii intreprinse într-o instalaţie-pilot, intrată în funcţiune în iulie 1969, s-a trecut la realizarea unei instalaţii industriale complete, ce urmează să fie dată în exploatare la sfîrşitul acestui an.
Spre deosebire de metodele clasice, după noua tehnologie izopropanolul se produce prin hidratare catalitică în faza de vapori, şi nu în fază lichidă. Reacţia are loc la 160—200°C şi o presiune de 25—40 atm pe un pat fix de catalizator conţinînd acid fosforic, în timp ce după metodele clasice reacţia decurge la 120°C şi 40—60 atm, catalizatorul fiind o răşină cationitică puternic acidă. Pentru o instalaţie de 100 000 t/an, preţul de cost al izopropanolului este de 220 D M/t, faţă de 250 D M în cazul procedeelor aplicate în S.U.A. şi Japonia.

★

În Italia, la Porto Empedocle, pe coasta de sud a Siciliei, firma Montecatini-Edison construieşte o fabrică de azotat de potasiu cu o capacitate de 170 000 t/an. Aceasta va fi, după instalaţia de la Crotone-Calabria, cea de-a doua instalaţie de azotat de potasiu a acestei Societăţi. Fabrica de la Porto Empedocle va produce exclusiv pentru scopuri tehnice. Terminarea lucrărilor este prevăzută pentru sfîrşitul anului 1972.
Nu au fost publicate date în legătură cu procedeul aplicat.

● ● ● ●

DOCUMENTARE • DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Echilibrul lichid/vapori al sistemelor binare N_2O/N_2, N_2O/O_2 şi N_2O/C_4H la temperaturi scăzute şi presiuni ridicate. La fabricarea N_2O, care se foloseşte în industria farmaceutică drept narcotic şi în tehnica temperaturilor scăzute drept agent frigorigen, rezultă şi un amestec gazos care, pe lîngă N_2O, mai conţine N_2, O_2 şi CH_4. În vederea separării prin distilare a acestor componente este necesară cunoaşterea echilibrelor lichid/vapori ale sistemelor N_2O/N_2, N_2O/O_2 şi N_2O/CH_4. La sistemul N_2O/O_2 mai prezintă interes şi domeniul critic, respectiv supracritic, întrucît la narcoză este avantajos ca din butelie să se extragă un amestec de concentraţie constantă ale celor două gaze. În lucrare au fost urmărite compoziţiile fazei gazoase şi a fazei lichide coexistente în domeniul de temperatură de —60 . . . +20°C şi de domeniul de presiune pînă la circa 90 at, cuprinzînd, deci, şi domeniul critic. Au fost trasate curbele de echilibru, din care se pot recunoaşte condiţiile sub care nu mai are sens o separare prin distilare. Pentru sistemul N_2O/O_2 mai rezultă care este cantitatea de oxigen ce poate fi amestecată cu N_2O la narcoză fără ca să intervină lichefierea şi, deci, modificarea compoziţiei amestecului gazos.

Zeininger, H. Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 9, apr. 1972, p. 607—612.

O relaţie între viscozitatea unui lichid — temperatură — constituţie chimică pentru compuşi organici. Nu există o teorie care permite calcularea viscozităţilor lichidelor prin ecuaţii simple. Se folosesc doar tehnici de estimare empirică.

În lucrare se propune o nouă relaţie empirică între viscozitate dinamică, temperatură şi constituţia chimică la unii compuşi organici. Metoda se bazează pe ecuaţia De Guzman-Andrade şi pe luarea în considerare a lungimii echivalente de catenă definită drept lungimea catenei, în atomi de carbon, a unui *n*-alcan ipotetic avînd viscozitatea de 1 cP la aceeaşi temperatură la care viscozitatea compusului este de asemenea 1 cP. Se propun unii factori de corecţie constituţionali pentru lungimea echivalentă de catenă şi forma curbei log viscozitate—temperatură. Cu datele avute se pot prevedea viscozităţile între punctele de fierbere şi de topire ale multor compuşi organici. Concordanţa între valorile stabilite experimental şi cele calculate este în general satisfăcătoare.

van Velzen, D., Lopez—Cardozo, R. şi Langenkamp, H., Ind. Eng. Chem. Fundam., **11**, nr. 1, febr. 1972, p. 20—25.

Determinarea contribuţiilor grupelor la coeficienţii de activitate cu ajutorul cromatografiei gaz-lichid. Se propune o metodă pentru determinarea contribuţiilor grupelor la coeficienţii de activitate în fază lichidă pentru un sistem binar de grupe pe baza măsurătorilor volumelor de retenţie prin cromatografie gaz—lichid. S-a lucrat pe patru perechi de grupe diferite şi la temperaturi variate. Rezultatele calculate pentru 110 compoziţii la echilibru şi 11 sisteme binare de neelectroliţi au fost comparate cu date de echilibru stabilite experimental. Devierea medie absolută este de 5,9%. S-a stabilit că energia parţială reziduală la amestecare la diluţie infinită este constantă pentru un solut dat în serii omoloage de solvenţi.

Se conclude de asemenea că este posibilă obţinerea unei curbe contribuţie de grupă — fracţie de grupă din datele de volum de retenţie la o serie omoloagă de soluţie.

Scheller, W. A., Petricek, J. L. şi Young, G. C. Ind. Eng. Chem. Fundam. **11**, nr. 1, febr. 1972, p. 53—57.

Coeficientul de temperatură anormal al conductibilităţii unor electroliţi în amestecuri dioxan—apă. A fost studiată conductibilitatea electrică a HCl, LiCl, $LiClO_4$ şi HCl în soluţii apoase cu conţinut de 0—71% mol. dioxan, la 5, 15, 25, 40, 50 şi 70°C. S-a constatat că: în soluţii cu 61—71% mol·dioxan, conductibilitatea echivalentă a soluţiilor creşte cu temperatura începînd de la 5°C, după care scade; conductibilitatea soluţiilor de $LiClO_4$ este mai mare decît aceea a celorlalţi trei electroliţi, în amestecul de solvenţi cu 71% mol dioxan fiind maximă la 36°C, după care scade brusc; creşterea conductibilităţii la HCl cu creşterea temperaturii este mai mică decît la săruri, atingînd un maximum la 46—15°C funcţie de concentraţie în dioxan. Fenomenele observate sînt explicate, pe baza fenomenelor de hidratare şi solvatare, prin modificarea structurii lichidelor datorită prezenţei dioxanului şi creşterii temperaturii. Scăderea conductibilităţii HCl cu creşterea temperaturii s-ar datora slăbirii punţilor de hidrogen din apă din cauza dioxanului şi distrugerii lor la creşterea temperaturii.

Erdey—Gruuz, T., Kugler, E. Nagy—Czakó, I. şi Balthazár—Vass, K. Acta Chim. Acad. Sci, Hung. **71**., (3), 1972, p. 353—362.

Cercetări radiochimice cu privire la sorbţia ditiofosfatului de dialchil pe galenă şi blendă. Ditiofosfaţii de dialchil aparţin clasei de colectoare de sulfhidril, care au deosebită însemnătate la flotaţia minereurilor de sulfuri. Cu toate că au fost efectuate numeroase cercetări; pînă în prezent procesele de sorbţie, care sînt hotărîtoare pentru flotaţie, nu sînt încă lămurite complet.

În lucrare s-a încercat să se obţină o interpretare a proceselor de sorbţie ale unui sistem simplu şi să se cerceteze dacă rezultatele unor autori pot fi interpretate pe această cale. În acest scop a fost studiată adsorbţia unor ditiofosfaţi de dialchil pe sulfură de plumb şi sulfură de zinc, folosindu-se metode radiometrice. S-a constatat că adsorbţia se produce prin interacţiunea dintre ioni de adsorbant şi produse de oxidare la suprafaţa mineralului. Cantitatea de adsorbant în echilibru a fost determinată după produsele de solubilitate a diferiţilor compuşi greu solubili care rezultă din reacţie.

Baumgarten, E. Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 9, mai 1972, p. 613—617.

Influenţa variaţiei ariei suprafeţei asupra cineticii de hidratare a silicatului tricalcic. Pentru urmărirea influenţei ariei suprafeţei asupra cineticii de hidratare la silicatul tricalcic s-au introdus probe cu particule de diferite diametre, în soluţii de 0,2 mM $Ca(OH)_2$. Raportul dintre silicat şi soluţie s-a menţinut constant (10 mg silicat: 10 ml soluţie). S-a constatat că în etapa iniţială, viteza de hidratare, independentă de *p*H-ul soluţiei, este proporţională cu suprafaţa solidului; ulterior însă constantele de viteză ale procesului global de hidratare devin independente de suprafaţă.

Mc. Curdy, K. G. şi Erno, B. P., Can. J. Chem., **50**, nr. 5, mart., 1972, p. 701—706.

Influenţa solventului asupra cineticii acetilării arilaminelor cu anhidridă acetică. S-a cercetat cinetica acetilării unor arilamine cu anhidridă acetică, folosind drept solvenţi hidrocarburi saturate şi aromatice. În toate cazurile s-a constatat existenţa fenomenului de autocataliză, care se datoreşte formării în decursul reacţiilor a acidului acetic. S-au determinat constantele vitezelor de reacţie atît în domeniul catalitic, cît şi în cel autocatalitic şi s-a studiat influenţa temperaturii asupra acestor reacţii. S-a stabilit că produsele intermediare de adiţie a aminelor la anhidridă acetică, rezultate în etapa iniţială a reacţiei, se descompun ulterior, formînd produse ciclice intermediare atît în reacţiile catalitice, cît şi în cele autocatalitice. S-au stabilit mecanismele reacţiilor cercetate în diferite tipuri de solvenţi utilizaţi.

Oleinik, N. M., Sorokin, M. N. şi Litvinenko, L. M. Ucr. Him. J., **38**, nr. 4, apr. 1972, p. 343—352.

Studiul cineticii dealchilării catalitice a toluenului. Demetilarea toluenului la benzen în prezenţa vaporilor de apă a atras în ultimul timp atenţia cercetătorilor şi tehnologilor. În lucrare se prezintă rezultatele cercetării cineticii transformării toluenului în prezenţa catalizatorului de Al — Rh (0,6% Rh depus pe Al_2O_3).

Au fost obţinute informaţii despre transformările toluenului: demetilare cu formare de benzen, CO, CO_2 şi H_2 şi descompunere totală cu formare de CO_2, CO şi H_2.

Se studiază influenţa temperaturii (440—480°C) asupra vitezei de transformare a toluenului la un raport molar apă: toluen = 4:1, la viteze volumare de 2—4,3 oră; influenţa presiunii parţiale a toluenului asupra vitezei demetilării şi

descompunerii toluenului; dependența vitezei de transformare a toluenului și vitezei de formare a oxizilor de carbon de timpul de contact; corelația dintre viteza de formare a metanului și viteza descompunerii totale a toluenului.

Grigorieva, L. N., Masliankskii, G. N., Rabinovici, G. L. și Slovohotova, [illegible]. A. Neftehimia, **12**, nr. 2, mart. – apr., 1972, p. 195–199.

Produsele secundare ale dehidrogenării izoamilenelor pe catalizator de fosfat de crom — calciu — nichel. Studierea produselor secundare din reacția de dehidrogenare a izoamilenelor (una din fazele de obținere a izoprenului) prezintă un interes practic deosebit.

În condițiile unei instalații semiindustriale s-a cercetat compoziția produselor secundare ale reacției de dehidrogenare a izoamilenelor pe un catalizator industrial de fosfat de Cr-Ca-Ni.

Sînt prezentate condițiile de lucru (viteză gravimetrică 500—700 kg/t cat·h; temperatura 600—650°C) compoziția materiei prime utilizate, bilanțul produselor de descompunere a fracției C_5 la dehidrogenarea izoamilenelor (piperilenei, fracției C_4, compușilor carbonilici, acetilenici și ciclopentadienei) în funcție de regimul procesului de dehidrogenare, dependența randamentului în izopren și piperilenă de temperatură (625—650°C), conversia totală a olefinelor (amilenelor normale și izoami'enelor) și selectivitatea raportat la dienă (piperilenă, izopren).

Kirnos, I. I. și Șișkin, A. N. Neftehimia, **12**, nr. 2, mart. – apr., 1972, p. 161–165.

Oxidarea cumenului și a altor hidrocarburi în fază lichidă, pe diferiți catalizatori eterogeni. S-a studiat oxidarea cumenului cu oxigen, în fază lichidă la 97,5° în prezența unor oxizi metalici și a unor complecși cu lianți organici (Cu_2O depus pe NiO, CuO, cromit de cupru, ftalocianine de Cu, Ni și Co etc.).

Se prezintă: influența cantității de Cu_2O/NiO asupra vitezei de reacție totală și specifică, desfășurarea reacției de oxidare a cumenului în cazul folosirii Cu_2O/NiO, ftalocianurii de Ni, ftalocianurii de Co, precum și la eliminarea lor continuă cu desfășurarea reacției în continuare. S-a studiat influența unui inhibitor eterogen asupra vitezei de oxidare a cumenului, precum și asupra oxidării *n*-heptenei cu oxigen pe MnO_2 la 89°C.

Pe acești catalizatori, la oxidarea cumenului, precum și în cazul oxidării etilbenzenului pe Cu_2O/NiO și *n*-heptenei pe Cu_2O/NiO și MnO_2 s-au observat aceleași legi cinetice care s-au observat și în cazul folosirii cărbunelui activ BAU, presupunînd existența unui mecanism radicalic.

Andrianova, T. I. și Pomorțeva, K. I. Izv. Akad. Nauk, Ser. Him. nr. 4, apr. 1972, p. 829–832.

Determinarea apei în catalizatori și dizolvanți. Stabilirea domeniului de utilizare a metodei Karl Fischer la determinarea apei atît slab, cît și puternic legată de suprafață prezintă un interes deosebit.

S-au făcut încercări de elucidare a posibilității folosirii metodei Karl Fischer pentru determinarea apei care se găsește sub diferite forme în catalizatori și dizolvați. Cu ajutorul metodei termografice și a spectrelor IR s-a stabilit că pentru γ - Al_2O_3, hidrargilită, bayerită, böhmită și zeoliți de tip A, X și Y sub formă de Na și Cr, reactivul Karl Fischer determină atît apa slab legată, care se desoarbe la 105°C, precum și pe acea legată mai puternic și care se separă la încălzirea probelor la temperaturi mai mari (140—250°C).

În böhmită, bayerită, hidrargilită s-a determinat toată apa sorbită. În cazul γ - Al_2O_3 s-a determinat apa; energia de activare a deshidratării suprafeței nu depășește 16 kcal/mol. La zeoliți în forma Na, prin titrare s-a determinat toată apa sorbită, în timp ce la forma Cr s-a determinat doar o parte a apei, datorită blocării locurilor apei din rețeaua zeolitului de către complexul hexavalent al cromului.

Serman, F. B., Klimova, V. A., Hodakov, I. S., Naşunov, V. S., Iakovlev, I. P. și Mihacev, H. M. Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R, Ser. Him., nr. 4, apr. 1972, p. 764–770.

Influența gradului de mărunțire a aliajului inițial asupra activității catalizatorilor de tip nichel-Raney. Pentru cercetări s-a folosit aliajul de compoziție: 40,92% Ni; 55,83% Al; 0,31% Fe; restul de 3% era format din Si, Cu, O și C. Aliajul era constituit în cea mai mare parte din compusul Al_3Ni și, în măsură mai mică, din compusul Al_3Ni_2. Din aliaj, după măcinare, s-au separat șase fracții granulometrice, fracția cea mai fină avînd o granulație mai mică de 40 μ iar cea mai grobă — de peste 160 μ. Activitatea fracțiilor de catalizator s-a cercetat prin metoda cinetică, constatîndu-se o creștere a activității catalitice proporțională cu reducerea granulației probelor cercetate.

Borowiak, M., Berak, I. și Potocki, R., Przem. Chem., **51**, nr. 3, mart., 1972, p. 160–162.

Catalizatori zeolitici. Hidrocracarea și hidroizomerizarea n-dodecanului. Folosirea zeoliților în cataliza eterogenă, în special în acele procese ale uleiurilor minerale cu reacții care includ ioni de carboniu, la cracarea catalitică, hidrocracarea și hidroizomerizarea, este de importanță crescîndă. Rezultatele obținute în aceste domenii sînt însă reduse, limitîndu-se, de obicei, la hidrocarburi cu mase moleculare relativ scăzute.

În lucrare s-au studiat transformările n-dodecanului folosind catalizatori zeolitici. S-a constatat că cu un catalizator zeolitic de tip Pt/Ca/Y se poate realiza o conversie maximă de izomerizare de 48% și o conversie maximă de cracare de 100% cu catalizatori de tip Pd/Mn — H/Y și de tip Pd/H/Y, conversiile de izomerizare sînt mai mici și se pot produce cracări secundare. Sînt indicate vitezele relative ale reacțiilor individuale de cracare primară și secundară. Produsele de cracare primară sînt 2-metilizomeri. Prin hidrocracarea n-dodecanului rezultă parafine izomere cu atomi de carbon cuaternari. Ramificarea produselor de cracare este corelată cu contribuțiile izomerizării primare și secundare.

Schulz, H. F. și Weitkamp, J. H. Ind. Eng., Chem. Prod. Res. Develop., **11**, nr. 1, mart. 1972, p. 46–53.

Reducerea catalitică a oxidului de azot cu oxid de carbon. Influența oxigenului. Sînt prezentate rezultatele unor cercetări cu privire la influența oxigenului asupra reducerii oxidului de azot cu oxid de carbon pe diferiți catalizatori. S-a arătat că toți catalizatorii testați (oxid de cupru, cromit de cupru, platină, rodiu și ruteniu) permit reducerea completă a oxidului de azot sub 320°C dacă se lucrează cu exces de oxid de carbon și în absență de oxigen. În prezență de oxigen, însă, reducerea oxidului de azot de către oxid de carbon se produce în măsură redusă, cu excepție dacă se folosește platină sau ruteniu drept catalizator. În acest caz, concentrația de oxigen poate fi circa jumătate decît cantitatea stoichiometrică (pentru oxidarea oxidului de carbon). Toate metalele nobile cauzează oxidarea oxidului de carbon la bioxid de carbon la concentrații de oxigen stoichiometrice sau mai mari.

Bauerle, G. L., Service, G. R. și Nobe, K., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **11**, nr. 1, mart., 1972, p. 54–58.

INGINERIE CHIMICĂ

Cuplarea, migrare ionică și difuziune în timpul schimbului ionic controlat în faza lichidă. Au fost studiate influențele migrării ionilor la un schimb cationic pentru cazul unui transfer de masă controlat în fază lichidă. Sînt prezentate teoria și tehnicele care, pe baza unor modele de transfer de masă (model de film, model de strat învecinat și model de penetrație) să permită calcularea schimburilor relative la coeficienții de transfer de masă în fază lichidă. Rezultatele prevăzute în legătură cu luarea în considerare a influențelor cuplării migrării ionilor și difuziunii sînt raportate în termen de factori R_i, care reprezintă — pentru un anumit ion în procesul de schimb — raporturile dintre viteza de transfer de masă cu migrare ionică, în condiții date, și viteza de transfer de masă fără migrare ionică, în aceleași condiții.

Sînt discutate caracteristicile factorilor R_i, profilele de concentrații în fază lichidă și se comentează metoda R_i și modelele de transfer de masă.

van Broklin, L. P. și David, M. M. Ind. Eng. Chem. Fundam., **11**, nr. 1, febr. 1972, p. 91–99.

Relație fundamentală, simetrică, pentru reprezentarea proprietăților termodinamice. Relația dintre proprietățile termodinamice ale întregii cantități de substanță uniformă, așa cum a fost propusă de Gibbs: $dU = TdS - PdY + \Sigma \mu_i dn_i$ este ușor de înțeles. Încer-

cările de extindere a relației și la alte efecte termice, fenomene de compresie și transformări de masă au creat unele confuzii. Această ecuație poate fi reprezentată sub formă simetrică și referindu-se la principiile de bază, face posibilă stabilirea unei ecuații de bază, complet simetrice pentru proprietățile incluzînd efectele: de suprafață, de tensiune, de gravitație, centrifugale, cinetice, electrice și magnetice.
Integrarea ecuației diferențiale obținute duce la o ecuație nediferențială. Teorema completă a deducțiilor parțiale putînd fi obținute sub o formă generalizată a ecuației de bază, poate fi comparată cu deducțiile obținute prin metodele clasice.

Martin, I. I. Chem. Ing. Tech. **44**, nr. 5, mart. 1972, p. 249–257.

Transferul de căldură pe suprafețe răcite sau încălzite în lichide gazeificate. S-au studiat experimental factorii care influențează transferul de căldură pe suprafețe răcite sau încălzite în lichide gazeificate.
Pe această bază s-a stabilit o metodă de calcul pentru coeficienții de transfer de căldură. Relația este în general valabilă (cu excepția straturilor de pulverizare foarte mici) deoarece proprietățile gazului, distribuția gazului și dimensiunile aparatului nu prezintă o influență efectivă. Coeficientul maxim de transfer de căldură atins în cazul unei viteze în tubul gol de 10 cm/s se poate exprima cu ajutorul unei ecuații empirice conținînd doar date materiale despre lichid.
Coeficienții de transfer de căldură pentru viteze scăzute ale gazului s-au calculat pornind de la coeficientul maxim de transfer de căldură și din dependența vitezei în tubul gol, care este constantă pentru toate lichidele.

Burkel, W. Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 5, mart. 1972, p. 265–268.

Funcționarea instalațiilor industriale de conversie a CO în cazul unor modificări esențiale a compoziției gazelor de conversie. Se analizează funcționarea instalațiilor pentru conversia oxidului de carbon cu vapori de apă, în cazul cînd intervin variații sensibile în compoziția gazului brut, datorate în special schimbării naturii materiilor prime inițiale. Astfel de modificări intervin în mod curent în cazul modernizării instalațiilor și a trecerii acestora pe combustibili mai ieftini sau cu o eficiență mai ridicată. Se dau expresiile matematice care descriu noul regim tehnologic în funcție de parametrii de lucru modificați și se indică un exemplu de calcul.

Justa, S. Technika Chemii, nr. 47, 1972, p. 16–23.

CHIMIE ANORGANICĂ

Germinarea și creșterea cristalelor de fosfat de calciu. Controlul suprasaturării, cum și al germinării și creșterii cristalelor de fosfat de calciu are importanță în relație cu depunerea fiziologică a mineralului.
În lucrare a fost studiată creșterea cristalelor în soluții suprasaturate de fosfat de calciu la 25°C. S-a constatat că în domeniul de *p*H 5—6 cristalizarea fosfatului dicalcic urmează o ecuație de viteză de ordinul doi, procesul fiind mai degrabă o reacție de suprafață decît o difuziune controlată. În condiții fiziologice de *p*H, creșterea cristalelor de hidroxi-apatită trece prin formarea unei faze în care raportul calciu: fosfat este de 1,45 ± 0,05, compoziția hidroxiapatitei fiind atinsă de abia după o interacțiune lentă cu mediul. Cinetica creșterii cristalelor a fost studiată, în condiții reproductibile, prin metoda inoculării soluțiilor suprasaturate și urmăririi concentrațiilor ionilor din rețeaua cristalină în funcție de timp.

Nancollas, G. H. Croat. Chem. Acta, **43**, nr. 4, 1971, p. 261–266.

Extracția bismutului cu amine din soluții de acid azotic. S-a cercetat extracția Bi^{3+} cu amine din soluții de acid azotic, stabilindu-se că extracția are loc sub formă de săruri complexe duble, de compoziția: $[(\text{Amină} \cdot HNO_3)_{p-1} \cdot \text{Amină} \cdot H]_2 \cdot Bi(NO_3)_5$, în care p este gradul mediu de asociere al azotatului de amină. În cazul extracției Bi^{3+} cu amine se reproduc fenomenele caracteristice în general pentru extracția sărurilor metalice cu amine, și anume: capacitatea de extracție a aminelor crește proporțional cu creșterea numărului de catene alchilice legate la atomul de azot al aminei; solvenții care solvatează cationii sării aminei duc la creșterea coeficientului de repartiție a metalului, iar cei care solvatează anionii sării aminei produc fenomenul invers. Coeficienții de repartiție ai metalului cresc în următoarea serie de solvenți: decan + octanol < decan + cloroform < brombenzen < benzen < toluen < *p*-xilen < benzen + ciclohexan < butilbenzen.

Schmidt, V. S., Șesternikov, V. N. și Novikova, S. S., J. Neorg. Him., **17**, nr. 3, mart. 1972, p. 776–779.

Extracția hidroxiazotaților de zirconiu și hafniu cu tributilfosfat. S-a cercetat extracția zirconiului și hafniului cu tributilfosfat din soluții apoase care conțineau oxiclorurile metalelor respective și azotați de sodiu, litiu sau calciu. S-a stabilit că extracția zirconiului și hafniului cu tributilfosfat decurge prin trecerea celor două metale în fază organică sub formă de compuși hidrolizați — hidroxinitrați. Spre deosebire de extracția zirconiului și hafniului din soluții acide, extracția acestora din soluții apoase, sub formă de hidroxinitrați, are loc sub formă de complecși, în care raportul dintre metalul extras și tributilfosfat are valoarea 1 sau 2.

Kliucinikov, V. M., Zaițev, L. M., Korovin, S. S., Solovieva, E. S. și Apraksin, I. A., J. Neorg. Him., **17**, nr. 3, mart. 1971, p. 780–782.

Obținerea oxiclorurii de vanadiu trivalent și a compușilor acesteia cu clorurile metalelor alcaline. S-a obținut oxiclorura vanadiului trivalent, VOCl, prin reacția $3VCl_3 + Sb_2O_3 = 3\ VOCl + 2SbCl_3$, efectuată la temperaturi cuprinse între 245 și 315°C. Sinteza cloroxivanadaților metalelor alcaline s-a realizat prin reacția: $3Me_3VCl_6 + Sb_2O_3 = 3Me_3VOCl_4 + 2SbCl_3$, (în care Me = K, Rb, Cs) la temperaturi de 380—455°C. Pe baza analizelor termogravimetrice s-a stabilit că descompunerea termică a VOCl are loc la 450°C. Tetraoxiclorurile de potasiu și de rubidiu se descompun la 610°C și, respectiv, la 635°C, trecînd în trioxid de vanadiu, V_2O_3, clorura metalului alcalin, MeCl, și hexaclorovanadatul metalului alcalin, Me_3VCl_6.

Morozov, A. I. și Karlova, E. V. J. Neorg. Him., **17**, nr. 3, mart. 1972, p. 669–674.

Disociația termică a fluosilicatului de sodiu în prezența unor adausuri minerale. S-a cercetat influența exercitată de prezența unor adausuri de CO_2, SiO_2, TiO_2, ZrO_2 și HfO_2, precum și de $NaTiOF_4$ și Na_2TiF_6 asupra disocierii termice a Na_2SiF_6. S-a stabilit că adausul de TiO_2 intensifică, iar adausurile de SiO_2, ZrO_2, HfO_2 reduc gradul de disociere a fluosilicatului de sodiu. S-a emis ipoteza că modul diferențiat de acționare al adausurilor se datorește diferențelor care au loc în mecanismul de fluorurare a oxizilor respectivi. La presiunea atmosferică și la presiuni mărite, fluorurarea TiO_2 pînă la Na_2TiF_6, are loc în trepte, cu formare de compuși intermediari. Pentru oxidul de zirconiu și, în special, pentru oxidul de hafniu este caracteristică formarea directă a fluorurilor complexe.

Cernov, R. V. și Kovzun, I. G. Ucr. Him. J., **38**, nr. 4, apr. 1972, p. 315–323.

Mecanismul deshidratării β- și δ-hidroxizilor de fier. S-a studiat pentru prima dată în mod aprofundat mecanismul proceselor de deshidratare a β- și δ-hidroxizilor de fier, care, prin încălzire, trec în oxizi de fier. S-a stabilit că transformările care au loc în urma încălzirii în structura β- și δ-FeOOH sînt legate de restructurarea rețelelor cristaline ale compușilor respectivi, avînd loc o deplasare structurală în sensul formării hematitului, α-Fe_2O_3. Transformarea β-FeOOH în hematit are loc direct, în timp ce transformarea δ-FeOOH decurge prin forma metastabilă a oxidului, δ-Fe_2O_3.
Mecanismele de deshidratare a celor doi hidroxizi cercetați sînt diferite: deshidratarea β-FeOOH are loc în două etape succesive (formarea moleculelor de apă și apoi îndepărtarea lor din rețea), în timp ce la deshidratarea δ-FeOOH, cele două procese se petrec simultan.

Loseva, G. V. și Murașko, N. V., Neorg. Materiali **8**, nr. 3, mart. 1972, p. 485–487.

Sistemul cuaternar TiO_2 - MnO - SO_3 - H_2O. S-a cercetat sistemul TiO_2 - MnO - SO_3 - H_2O la temperatura de 150°C, prin metoda solubilităţilor, pentru intervalul concentraţiilor trioxidului de sulf cuprinse între 55 şi 80% SO_3.

S-au determinat fazele de echilibru solide şi s-a delimitat domeniul de cristalizare al sulfatului dublu de titan şi mangan, $MnSO_4 \cdot Ti(SO_4)_2$. Prin încălzirea treptată a $MnSO_4 \cdot Ti(SO_4)_2$ două din grupele SO_3 se scindează la temperatura de 745°C, iar a treia la 910°C.

Sikorskaia, E. K. şi Goroşcenko, I. G. Ucr. Him. J., **38**, nr. 4, apr. 1972, p. 329–333.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Procesul de cristalizare şi unele caracteristici ale siliciurilor de nichel şi de cobalt. S-au cercetat procesul de cristalizare şi transformările fazice care au loc în siliciurile de nichel şi de cobalt, Ni_2Si şi Co_2Si (cu un conţinut de 33,3% Si), la diferite temperaturi (între 400 şi 1800°K). Pe baza cercetărilor metalografice şi roentgenografice au fost precizate domeniile de stabilitate ale formelor α-Co_2Si şi δ-Ni_2Si. S-au determinat variaţiile entalpiei siliciurilor stoichiometrice Ni_2Si şi Co_2Si în domeniul de temperatură investigat şi, pe baza datelor obţinute, s-au calculat valorile capacităţilor termice şi căldurile de transformare fazică ale siliciurilor cercetate.

Frolov, A. A., Putinţev, I. V., Sidorenko, F. A., Gheld, P. V. şi Krenţis, R. P., Neorg. Materiali, **8**, nr. 3, mart. 1972, p. 468–471.

Diagrama de echilibru a sistemului GaAs - Sn. Staniul introdus în GaAs constituie una dintre principalele impurităţi donoare, sistemul GaAs - Sn fiind utilizat la sudarea contactelor în monocristale, precum şi pentru obţinerea peliculelor epitaxiale de GaAs din soluţia solidă de GaAs în Sn. Pe baza datelor experimentale a fost trasată curba liquidus a sistemului şi s-a stabilit că sistemul cercetat este cvasibinar. S-a determinat compoziţia eutecticului, care este de 1,14—10^{-2}% grav. GaAs în Sn.

Pelevin, O. V., Milvidski, M. G. şi Jerdev, B. P. Neorg. Materiali, **8**, nr. 3, mart. 1972, p. 446–450.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procedee de obţinere a permanganatului de potasiu. Se descriu procedeele aplicate actualmente pe plan mondial pentru obţinerea industrială a permanganatului de potasiu, şi anume: procedeele mixte, bazate pe oxidarea chimică a minereurilor de mangan pînă la manganat, urmate de oxidare electrochimică, şi procedeele electrochimice directe, care constau în dizolvarea anodică, concomitentă cu oxidarea, a manganului metalic sau a aliajelor sale (feromangan şi silicomangan). Se dau schemele unor instalaţii şi se analizează oportunitatea alegerii variantelor tehnologice celor mai convenabile. Cu toate că în cazul procedeelor electrochimice directe randamente de curent sînt relativ mici (circa 40%), aceste procedee prezintă avantajele unei tehnologii mai simple şi a unei toxicităţi cu mult mai reduse.

Kaczmarek, T., Chwalczyk, J., Kolomyjec, B. şi Jurkiewicz, J. Chemik, **25**, nr. 2, febr. 1972, p. 58–63.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţia bioxidului de carbon cu toluenul la presiune, în prezenţa clorurii de aluminiu. S-a studiat reacţia toluenului cu bioxidul de carbon în prezenţa $AlCl_3$ la 50—125°C şi o presiune a CO_2 de 20—50 atm, în condiţii statice.

Produsele principale ale reacţiei sînt: acidul *p*-toluic, ditolilcetone, benzen şi compuşi macromoleculari nedefiniţi. Randamentul în acid *p*-toluic ajunge la 23%, ditolilcetonele se obţin cu un randament de 35%, iar benzenul pînă la 16%.

Asupra mersului reacţiei o influenţă deosebită au prezentat: temperatura, presiunea CO_2, durata experimentării şi cantitatea de catalizator.

S-au găsit ca parametrii optimi: timp de reacţie: 1 oră, temperatură 100°C pentru acid *p*-toluic şi 125°C pentru ditolilcetone, presiune 50 atm CO_2, raportul $C_6H_5CH_3$: $AlCl_3$ = 6 : 1.

În cazul reacţiei studiate are loc o disproporţionare a toluenului la benzen şi xileni şi formare de ditolilcetone prin intermediul acidului toluic.

Lebedev, B. L., Pastuhova, I. V. şi Eidus, I. T. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Him. nr. 4, apr. 1972, p. 967–969.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Prepararea şi caracterizarea unei răşini schimbătoare de ioni modificate. Răşinile schimbătoare de ioni pe bază de stiren uzuale nu sînt fabricate în granule mai mari de circa 1 mm diametru. Uneori, însă, este necesară obţinerea unor cantităţi mici de cationiţi din monomeri uzuali, ale căror particule să fie mai mari decît ale răşinilor din comerţ.

În articol se prezintă descrierea şi tehnica preparativă a unui asemenea cationit. Răşina este formată din particule de 2—3 mm diametru şi este sulfonată numai într-un strat superficial. Structura particulelor a fost cercetată pe cale microscopică, cum şi prin analiza procesului de sulfonare. S-a constatat că porţiunea activă este foarte poroasă şi permite difuziunea unor specii cu masă moleculară mică. Capacitatea H a răşinii în stare complet sulfonată este identică cu aceea a răşinilor microreticulare de pe piaţă.

McMaster, L. P. şi Gilliland, E. R., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **11**, nr. 1, mart. 1972, p. 97–111.

Perspectivele dezvoltării electrosintezei unor compuşi organici. I. Unele aplicaţii industriale. Se analizează cauzele care au dus în decursul ultimilor ani la creşterea interesului faţă de procedeele electrochimice de sinteză a unor compuşi organici şi se arată că principala cauză o constituie ieftinirea costului energiei electrice în ţările industrializate. Se prezintă o serie de tehnologii electrochimice aplicate în industrie: oxidarea olefinelor, sinteza tetraalchilderivaţilor de plumb, sinteza nitrilului acidului adipic ş.a. După cum rezultă din date economice recente, în multe cazuri aplicarea proceselor electrochimice este legată de realizarea unei eficienţe economice superioare celei actuale, obţinute prin aplicarea procedeelor chimice.

Tengler, S. şi Szota, P., Chemik, **25**, nr. 2, febr. 1972, p. 55–57.

CHIMIE ANALITICĂ

Studii termice asupra lacurilor şi vopselelor cu ajutorul derivatografului. I. Aplicarea analizei termice în industria lacurilor. Termogramele permit identificarea substanţelor şi, eventual, determinarea compoziţiei lor. În lucrare se trec în revistă metodele termoanaliticii şi posibilităţilor lor de aplicare. Se descrie aplicarea termoanaliticii în industria lacurilor la: determinarea conţinutului de pigment, a componentei de formare a filmului şi a solventului; cercetarea evaporării solventului şi diluantului la temperatură constantă; urmărirea uscării vopselelor care se usucă pe cale fizică; identificarea componentei de formare a filmului după curba analizei termodiferenţiale; observarea proceselor chimice cu ajutorul metodei termoanalitice; controlul calităţii unor peroxizi organici.

Kovács, L., Talas-Rokonczy, E. şi Horkay, F. Farbe Lack, **78**, nr. 4, apr. 1972, p. 304–309.

Caracteristicile speciale şi gazcromatografice ale unor n-nitrozamine. Nitrozaminele au intense proprietăţi toxice, ca atare procedeele tehnice pentru identificarea lor în alimente trebuie să fie neîndoielnice.

În lucrare sînt descrise două metode de sinteză pentru prepararea unor N-nitrozamine din amine secundare (reacţia cu azotit de sodiu sau cu tetrafluoroboratul de nitrozil). Sînt prezentate apoi tehnicile de cromatografie de gaz-lichid, de spectroscopie I.R., cum şi de spectroscopie de masă pentru obţinerea unor date caracteristice în cazul a 25 N-nitrozamine.

Pensabene, J. W., Fiddler, W., Dooley, C. J., Doerr, R. C. şi Wasserman, A. E. J. Agr. Food. Chem. **20**, nr. 2, febr. 1972, p. 274–277.

Cromatografia de gaz a monoclortoluenilor. Lucrarea tratează separarea cu ajutorul cromatografiei de gaz a izomerilor monoclortoluenilor, care constitue materia primă în sinteza unor ierbicide (acizii 2,3,6,-triclorbenzoic şi 2,3,6-triclorfenilacetic) fiind folosiţi şi în sinteza de medicamente. Volumele specifice de retenţie ale *o*-, *m*- şi *p*-izomerilor raportate la *p*-clortoluen sînt, respectiv, egale cu 0,90; 0,94; 1,00 ceea ce permite separarea lor analitică.
Au fost experimentate ca faze staţionare polietilenglicoladipat, dinonilftalat, Carbovax 20 M, Apiezon L etc.
Întrucît niciuna din aceste faze nu a dat rezultatele scontate, a fost folosit dibutiltetraclortereftalatul, a cărui sinteză este descrisă şi pe care au putut fi separaţi cei trei izomeri.
S-a folosit un cromatograf Ţvet-1 avînd un detector cu ionizare cu flacără. Se prezintă condiţiile de lucru şi rezultatele prelucrării statistice a analizei amestecului de monoclortolueni. Eroarea relativă a metodei este de $\pm$ 1%.

Kozlova, V. S., Dahno, S. A., Filimonov, B. F. şi Korol, A. N., J. Analit. Him. **27**, nr. 4, apr. 1972, p. 826–828.

Analiza cantitativă a impurităţilor din Bisfenol-A folosind cromatografia de gaz-lichid. 2,2-bis-(4-oxifenil)-propanul (Bisfenol A) se utilizează la fabricarea compuşilor macromoleculari de tipul polimerilor epoxidici, policarbonaţilor şi poliarilaţilor.
În cazul sintezei din fenol şi acetonă în prezenţă de catalizatori acizi se obţine un produs cu un conţinut ce poate atinge 0,90—4,5% impurităţi.
Se descrie o metodă de determinare calitativă, prin cromatografie de gaz-lichid, a impurităţilor din Bisfenol A folosind ca standard intern difenil şi difeniloxid.
S-a lucrat pe un cromatograf LHM — 7 A cu detector cu ionizare cu flacără şi coloană cu programare de temperatură (100—265°C). Lungimea coloanei folosite a fost de un metru şi diametrul interior 4 mm, debitul gazului purtător (N_2) 60 ml/minut, temperatura evaporatorului 320°C. Ca fază staţionară s-au experimentat: cauciuc siliconic, neopentilglicol-succinat, butandiol-succinat, precum şi un amestec de două faze cauciuc siliconic şi neopentil-glicol-succinat.

Krasnova, L. V., Kuraşev, M. V., Mamedaliev, G. M., Stiskin, E. L. şi Verhovskaia, Z. N. Neftehimia, **12**, mart. – apr. 1972, p. 298–302.

Reactivi de complexare donor-acceptor de electroni pentru detectarea pesticidelor prin cromatografie pe strat subţire. II. Carbamaţi, anilide şi uree, reactivi de pulverizare, tehnici cromatografice şi instrumentale. O serie de pesticide (carbamaţi, anilide, uree) pot forma cu diverşi reactivi complecşi π, coloranţi, uşor de identificat. În lucrare a fost studiată formarea unor asemenea complecşi cu o serie de pesticide donore de electroni. Identificarea complecşilor prin cromatografie pe strat subţire a fost posibilă pentru cantităţi de 0,5—5,0 μg pesticid, funcţie de capacitatea de formare a complecşilor. S-au studiat diferite sisteme cromatografice, cum şi posibilitatea spectroscopiei prin reflexie şi spectrometriei de masă pentru identificarea şi analizarea unor pesticide după complexare.
Tehnica propusă este sensibilă la cantităţi de ordinul microgramelor de pesticid. Ea mai prezintă avantajele de a fi selectivă şi nedistructivă.

MacNeil, J. D. Frei, R. W. şi Hutzinger, O. Intern Y., Environ, Anal. Chem. **1**, nr. 3, febr. 1972, p. 205–220.

Determinarea cu ajutorul unui sensor electrochimic a microconcentraţiilor de oxigen dizolvate în apă. Dintre metodele (chimice, fizico-chimice, fizice, electrochimice) de determinare a concentraţiilor mici de oxigen în apă, metodele electrochimice sînt cele mai adecvate. În lucrare se descrie sensorul folosit la determinarea continuă a concentraţiilor de oxigen dizolvate în apă cuprinse în limitele 0—200 μg/l, schema electrică de conectare a aparatului, schema de circulaţie a apei. Se prezintă rezultatele calibrării sale la 20 $\pm$ 0,5°C şi reproductibilitatea rezultatelor, curbele de calibrare la diferite temperaturi (20—35°C), precum şi o comparare a rezultatelor obţinute aplicînd această metodă cu cele obţinute folosind analiza chimică şi un dozator de oxigen pe bază de taliu. Reproductibilitatea indicaţiilor sensorului este de 5%, sensibilitatea experimentală 3 μg/l, iar inerţia aparatului nu mai mult de 3 min.

Flis, B. I., Roif, G. I., Muhin, N. N. şi Aleskovskii, V. B., J. Analit. Him., **27**, nr. 4, apr. 1972, p. 736–739.

APE REZIDUALE. POLUARE

Eliminarea oxizilor de azot din gaze reziduale prin absorbţie în soluţii de acid azotic cu adaos de uree. S-a cercetat într-o instalaţie de laborator captarea oxizilor de azot din gaze avînd o compoziţie similară cu cele evacuate în fabricile pentru sinteza acidului azotic. Drept mediu absorbant s-au utilizat soluţii de acid azotic, cu adaos de uree. Absorbţia avea loc în condiţii optime (randamente de captare de peste 80%) în soluţii 30% HNO_3 cu un adaos de uree de circa 13 g/l. Pe baza datelor experimentale s-a ajuns la concluzia că procesul de reducere al oxizilor de azot în soluţiile arătate are loc conform reacţiei: $NO_2 + NO + 2CO(NH_2)_2HNO_3 \rightarrow 2CO_2 + 2N_2 + 2NH_4NO_3 + H_2O$. Se apreciază că noua metodă de captare a oxizilor de azot este simplă, eficientă şi nu implică investiţii mari.

Szczypinski, Z., Gajewski, A. şi Zygadlo, J. Przem. Chem., **51**, nr. 3, mart. 1972, p. 156–159.

Purificarea apelor reziduale cu ajutorul radiaţiilor. Răspîndirea tot mai mare a produselor chimice în industrie şi în viaţa cotidiană ridică problema găsirii de noi metode de purificare a apelor reziduale de substanţele toxice şi bionedegradabile.
La iradierea soluţiilor apoase diluate, substanţa conţinută reacţionează cu produsele active ale radiolizei apei în prezenţa oxigenului (atomi H, radicali OH, electron hidratat, peroxid de hidrogen) — avînd loc reacţii de oxidare sau de reducere. Se prezintă cercetările şi rezultatele obţinute pe plan mondial la utilizarea acestei metode în cazul: accelerării sedimentării particolelor solide găsite în suspensie; a descompunerii fenolului, cianurilor folosind diferite doze de radiaţii ($3 \cdot 10^3$ — $6{,}4 \cdot 10^5$ rad/h); dezinfecţiei apelor de o serie de microorganisme; descompunerii alchilbenzensulfonaţilor etc., cum şi o apreciere economică a metodei folosite bazată doar pe cercetări de laborator.

Djagaţpanian, R. V., Gherşenovici, A. I. şi Filipov, M. T., J. Vsesoiuz. Him. Obşc. Mendeleev, **17**, nr. 2, febr. 1972, p. 177–184.

DIVERSE

Emulgatori în produse cosmetice. După o scurtă prezentare a substanţelor cu activitate superficială ionogene (amfotere, cationactive şi anionactive) se discută tensidele neionogene, insistîndu-se asupra celor cu proprietate de emulgatori pentru produse cosmetice, mai ales în lumina valorilor HLB. Se dau diferite formule pentru stabilirea valorilor HLB şi se face o evaluare a diferitelor clase de substanţe emulgatoare în lumina acestor valori.

Ludwig, K. – G., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **98**, nr. 8, apr. 1972, p. 224–226.

REVISTA DE CHIMIE, organ al institutului central de cercetări chimice — Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere: Calea Plevnei nr. 139, cont 640.301—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133 — 135, Bucureşti

Idex 4 4304

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC

USAS NAVODARI

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

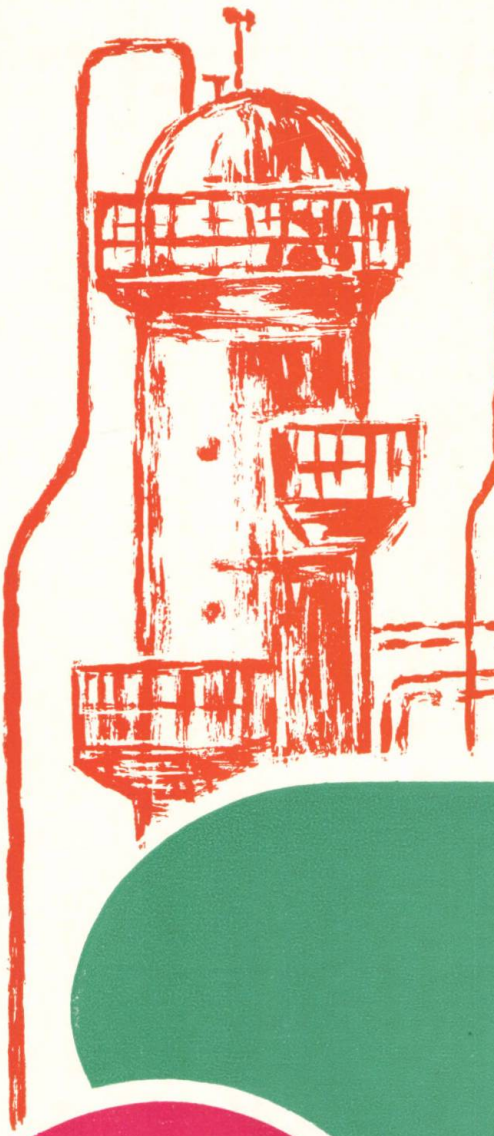
Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
Acid sulfuric reactiv
Nămol selenios
Cenuşi de pirită cu 52% Fe
Acid fosforic
Acid fluosilicic
Criolit
Fluorură de sodiu
Fluorură de aluminiu tehnică
Fluorotitanat de potasiu
Bioxid de siliciu coloidal
Bioxid de zirconiu
Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat
42—47% P_2O_5
Superfosfat simplu pulbere
18—20% P_2O_5
Superfosfat simplu granulat
18—20% P_2O_5
Superkalin
Fosfokalin
Fluosil
Fosfat furajer

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

Ministerul Industriei Chimice



ACTUALITATE ȘI TRADIȚIE

ACTUALITATE: Uzine chimice construite pe baza celor mai moderne tehnologii

TRADIȚIE: Peste 100 de ani experiență în prelucrarea țițeiului, puse la dispoziția Dv. de

PETROM

INTREPRINDERE DE STAT PENTRU EXPORTUL DE INSTALAȚII COMPLETE DE UZINE CHIMICE, PETROCHIMICE ȘI RAFINĂRII DE PETROL

PETROM

OFERĂ LA EXPORT:

- uzine chimice și petrochimice, instalații tehnologice complete în domeniul petrochimiei, al chimiei organice și anorganice, îngrășămintelor, medicamentelor, coloranților, maselor plastice, fibrelor și cauciucului sintetic, ș. a.;
- rafinării complete și instalații de prelucrare a țițeiului;
- instalații auxiliare pentru uzine chimice, petrochimice și rafinării de petrol;
- licențe, invenții, know-how și asistență tehnică în domeniul industriei chimice, petrochimice și al prelucrării petrolului.

PETROM — oferă o gamă largă de servicii în domeniul industriei chimice, petrochimiei și prelucrării țițeiului.

PETROM — cooperează pe baze reciproc avantajoase cu parteneri externi pentru realizarea unor obiective din domeniul său de activitate.

Fiind o întreprindere de stat, PETROM are posibilitatea să utilizeze întregul potențial tehnico-științific pe care industria românească îl are în acest domeniu, pentru realizarea sarcinilor sale externe.

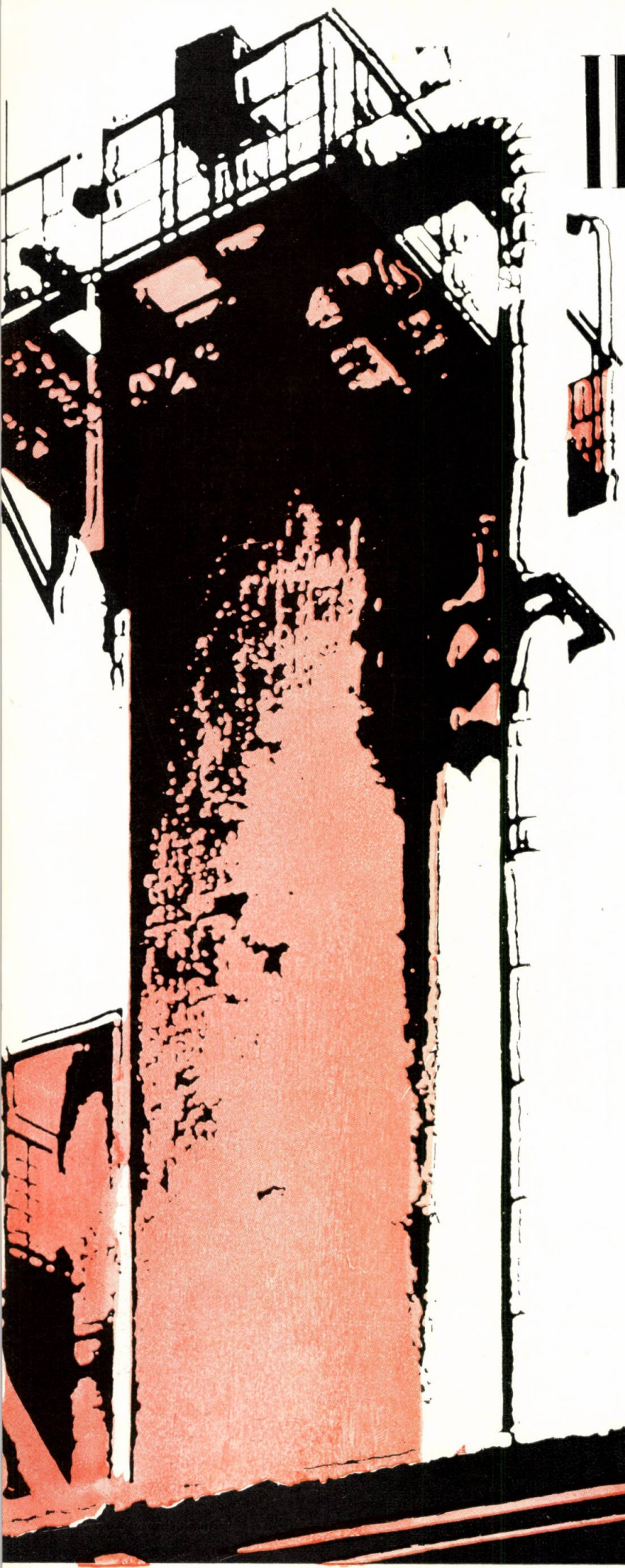
Pentru orice informație de care aveți nevoie, adresați-vă fără ezitare la:

PETROM

INTREPRINDERE de STAT pentru COMERȚ EXTERIOR

PETROM * BUCUREȘTI - ROMANIA * PETROM

N. Bălcescu nr. 22 ● Telefon: 15.69.64 — 14.42.91 ● Telex: 011374 — CAMROM — PETROM ● Telegrame: PETROM — BUCUREȘTI — ROMÂNIA



IPROCHIM

La dispoziția dvs. o bogată și multilaterală experiență în

LUCRĂRI DE INGINERIE CHIMICĂ

realizate de

IPROCHIM

Institut de Proiectări pentru Industria Chimică, Organică și Petrochimică

BUCUREȘTI — ROMÂNIA

- Lucrări complete pentru realizarea unei investiții, la elaborarea — în calitate de proiectant general — a întregii documentații tehnice
- Lucrări de consulting constînd din:
  - studierea condițiilor economice și financiare din țara beneficiarului în legătură cu fundamentarea unor investiții;
  - analizarea posibilităților de exploatare a unor rezerve naturale și energetice, ca și a unor materii prime;
  - schițarea profilului instalației chimice cu precizarea capacităților și a parametrilor economici optimi;
  - elaborarea calculelor economico-comerciale;
  - întocmirea caietelor de sarcini tehnice;
  - analize comparative de oferte etc.
- Lucrări de proiectare pe bază de Know-how sau licențe ale clientului
- Lucrări de sistematizare sau modernizare în vederea realizării unei eficiențe economice sporite la instalații chimice existente
- Studii pentru fundamentarea unor investiții noi, studii de fezabilitate etc.
- Lucrări de asistență tehnică — montaj și punere în funcțiune. Pentru orice informații specifice adresați-vă la:

PETROM

Bd. Nicolae Bălcescu 22

Telefon: 15 69 64; Telex: 374

București — România

IPROSIN

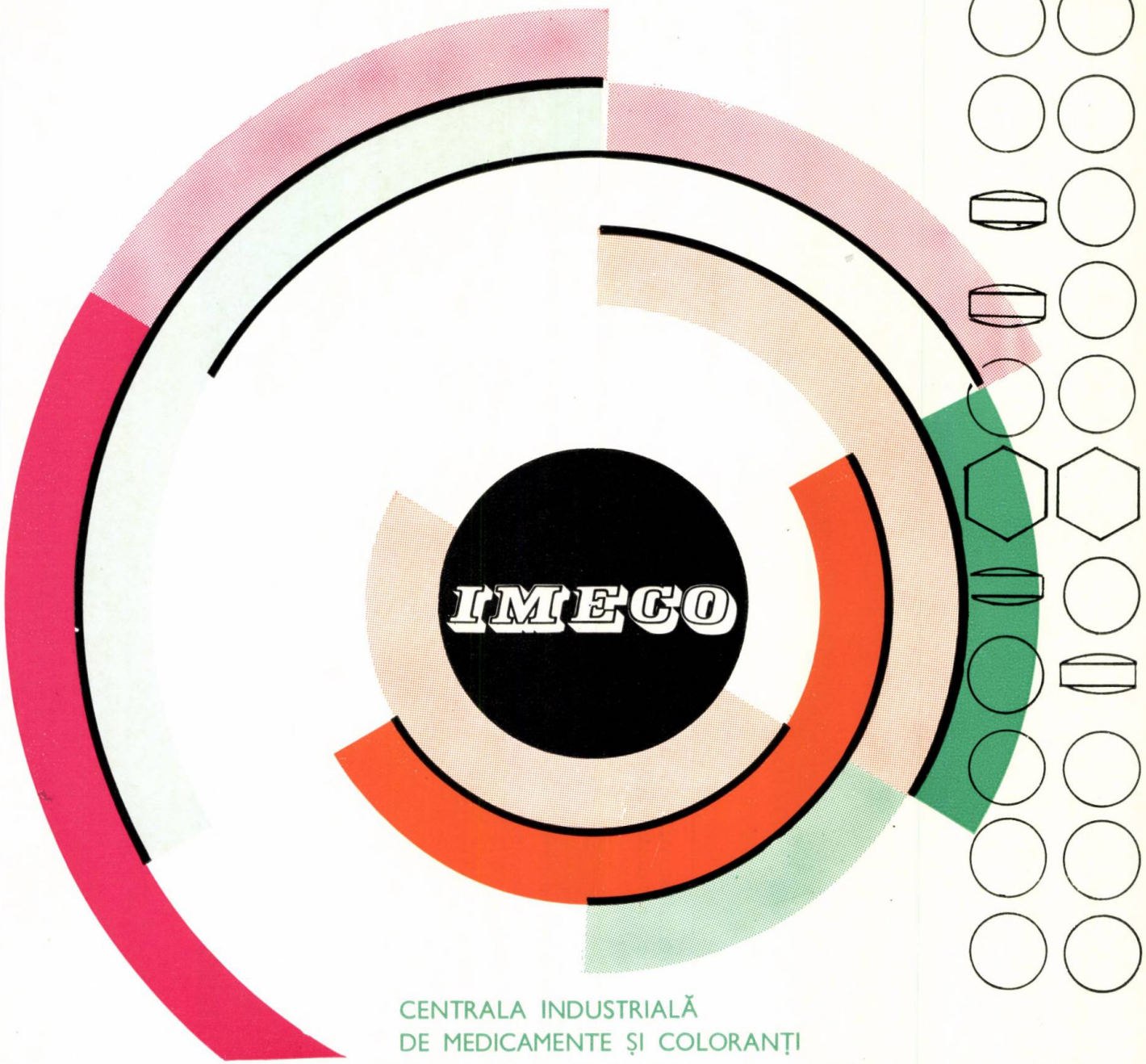
UN COLABORATOR PREȚIOS ÎN PROGRESUL INDUSTRIEI CHIMICE

Institut de Proiectări pentru Industria Chimică Organică
de Sinteză, Medicamente și Fibre Sintetice
BUCUREȘTI — ROMÂNIA

care elaborează: ENGINEERING COMPLET
necesar realizării instalațiilor chimice pentru:

● Medicamente de uz uman și veterinar, produse de sinteză, vitamine, medicamente antituberculoase, antipiretice, sulfamide, antibiotice, instalații de condiționare a medicamentelor, soluții injectabile, dragefiere, comprimate etc., instalații universale, extracte plante și opoterapice, sinteze fine, opiacee, biostimulatori ● Produse organice de sinteză: acid benzoic, benzoat de sodiu, acid salicilic și coloranți și intermediari, coloranți de sulf, coloranți azoici, coloranți antrachinonici, coloranți de dispersie și complecși, Fenilbetanaftilamina, betanaftol, acid H, acid Gama, alfanaftilamidă, acid Betaoxinaftoic, anilină etc, solvenți organici ● Fibre chimice: poliamidice, (nylon 6), rețele cord, fibre polinitrilacrilice, fire și fibre poliesterice, fire și fibre artificiale celulozice ● Alte produse: negru de fum semiactiv, activ de înaltă abraziune, acetilenă din carbid, clei de oase și gelatină, lacuri și vopsele, uleiuri, rășini sintetice, produse prelucrate din mase plastice, anvelope, plastifianți, detergenți biodegradabili

Exportator: PETROM, Bd. Nicolae Bălcescu 22 ✧ Tel.: 15.69.64 ✧ Telex: 374 ✧ București — România



CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI

IMECO

BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Ion Șulea Nr. 246 — Sector 4; Telefon: 12 01 72
Telex: 01 14 48

EXPORT

- Medicamente
- Coloranți
- Reactivi
- Substanțe chimico-farmaceutice
- Cosmetice

IMPORT

- Substanțe farmaceutice
- Intermediari pentru fabricarea coloranților
- Uleiuri eterice pentru fabricarea cosmeticelor

Introducere într-o serie multilaterală de aliaje de nichel

Aliajele de nichel WIGGIN, elaborate de uzinele HENRY WIGGIN din Hereford, Anglia, își găsesc numeroase aplicații în multiple domenii, în care se pun unele dintre cele mai dificile probleme de inginerie. Societatea produce peste 60 tipuri de aliaje, majoritatea ca aliaje maleabile și, în parte, ca aliaje de turnătorie. Aceste aliaje se încadrează în trei grupe principale:

Aliaje refractare:

Aliaje NIMONIC

Seriile de aliaje NIMONIC, de nichel-crom, nichel-crom-cobalt și nichel-crom-fier, au fost elaborate pentru domeniile de temperaturi înalte, acolo unde se impun limite stricte pentru viteza de fluaj. Aceste aliaje se folosesc pe scară largă în industria aparatelor de zbor și a motoarelor cu turbină de gaz, iar aliajele NIMONIC ALLOY 75, NIMONIC ALLOY 80 A și NIMONIC ALLOY 90 sînt importante pentru alte domenii industriale, cum sînt, de exemplu, fabricarea supapelor de evacuare și a camerelor de precombustie ale motoarelor cu ardere internă și în tehnica nucleară. O serie comparabilă de aliaje refractare de turnătorie se oferă sub denumirea comercială NIMOCAST

Aliaje rezistente la coroziune:

NICKEL 200

Acesta este un nichel de puritate comercială, destinat instalațiilor chimice și utilajelor tehnologice, cărora li se cere o bună rezistență la săruri alcaline și numeroși acizi organici. Aliajul, cu un conținut maxim de 0,02% carbon, denumit NICKEL 201, se folosește pretutindeni unde se cere o bună rezistență la hidroxizii alcalini la temperaturi de peste 300°C.

MONEL ALLOY 400

Acest aliaj de cupru-nichel, cu un conținut de circa 65% nichel, își păstrează bunele proprietăți mecanice pînă la 500°C. El rezistă la atacul multor compuși organici și anorganici — acizi, baze și săruri — și, ca atare, se folosește pe scară largă în construcția de utilaj chimic, petrochimic și petrolier.
Aliajul MONEL ALLOY K-500, cu un mic conținut de aluminiu și apt de călire termică prin precipitare, îmbină excelentele proprietăți anticorosive ale aliajului MONEL ALLOY 400 cu proprietățile mecanice ale unora din oțelurile aliate tratate termic. Acest aliaj este paramagnetic la temperatură normală.

INCONEL ALLOY 600

Acest aliaj de nichel, conține 16% crom și 7% fier și rezistă la oxidare și coroziune față de mulți reactivi chimici, în mod special, la temperaturi ridicate.

INCOLOY ALLOY 800

Aliajul conține 32% nichel și 20% crom și prezintă o structură austenitică stabilă, bune proprietăți mecanice la temperaturi înalte și o bună rezistență la oxidare, carburare și sulfurare. Rezistența lui la coroziune, în general, ca și la fisurarea prin coroziune în stare tensionată, îmbinată cu o bună ductilitate și rezistență mecanică, face din el un material valoros pentru industria chimică și cea petrochimică. O variantă a acestui aliaj INCOLOY ALLOY 807, prezintă o rezistență crescută la rupere prin fluaj.

INCOLOY ALLOY 825

Acest aliaj conține 40% nichel, 21% crom, 3% molibden, 2% cupru și 1% titan. Caracteristicile sale sînt asemănătoare cu cele ale oțelurilor austenitice antiacide, aliate cu crom și nichel, dar spre deosebire de acestea el prezintă o rezistență mai mare la coroziune în general, la fisurarea prin coroziune în stare tensionată, ca și la coroziunea în puncte în prezența clorurilor acide.

ALIAJE PENTRU REZISTENȚE ELECTRICE:

Aliajele de nichel-crom și nichel-crom-fier din seriile BRIGHTRAY sînt destinate fabricării elementelor de încălzire cu temperaturi de regim de pînă la 1 150°C, pentru aparatajul industrial sau casnic. Aliajele de cupru-nichel din seria FERRY asigură o bună rezistență electrică la temperaturi scăzute, pe lîngă avantajul unui coeficient scăzut de variație a rezistenței cu temperatura.
În afară de cele menționate, firma VIGGIN, mai produce aliaje cu coeficient de dilatație controlat, și anume, aliaje de nichel pentru aplicații în electronică și aliaje de nichel și cupro-nichel pentru monede. Societatea va fi încîntată să vă ofere informații cuprinzătoare asupra aliajelor de nichel WIGGIN, în limbile engleză, germană, sau franceză. Vă rugăm să ne expediați poștal cuponul anexat sau, dacă preferați, să ne scrieți pe adresa indicată mai jos.

Rog să ne trimiteți informații suplimentare asupra aliajelor fabricate de Dvs.
(Vă rugăm să completați cu majuscule)

Numele: .....

Profesia: .....

Numele întreprinderii: .....
.....

Adresa întreprinderii: .....
.....

Ne interesează: .....

Aliajele rezistente la coroziune
Aliajele refractare
Aliajele pentru rezistențe electrice
Aliaje de nichel pentru alte scopuri
(rugăm a indica scopul)

WIGGIN, NIMONIC, NIMOCAST, MONEL, INCONEL, INCOLOY, BRIGHTRAY și FERRY sînt denumirile mărcilor comerciale

HENRY WIGGIN & COMPANY LIMITED
Holmer Road, Hereford, United Kingdom
WIGGIN NICKEL ALLOYS

PUBLICOM

BULEX

EXPORTĂM

Cauciuc sintetic Bulex și Bulex M—27 cu destinație multilaterală care se utilizează pe scară largă în industria cauciucurilor auto, în industria produselor de cauciuc, industria de încălțăminte, a cablurilor electrice, a benzilor de transportor a tuburilor, precum și în alte ramuri industriale.

Pentru informații detaliate și stabilirea termenelor de livrare, rugăm să vă adresați:

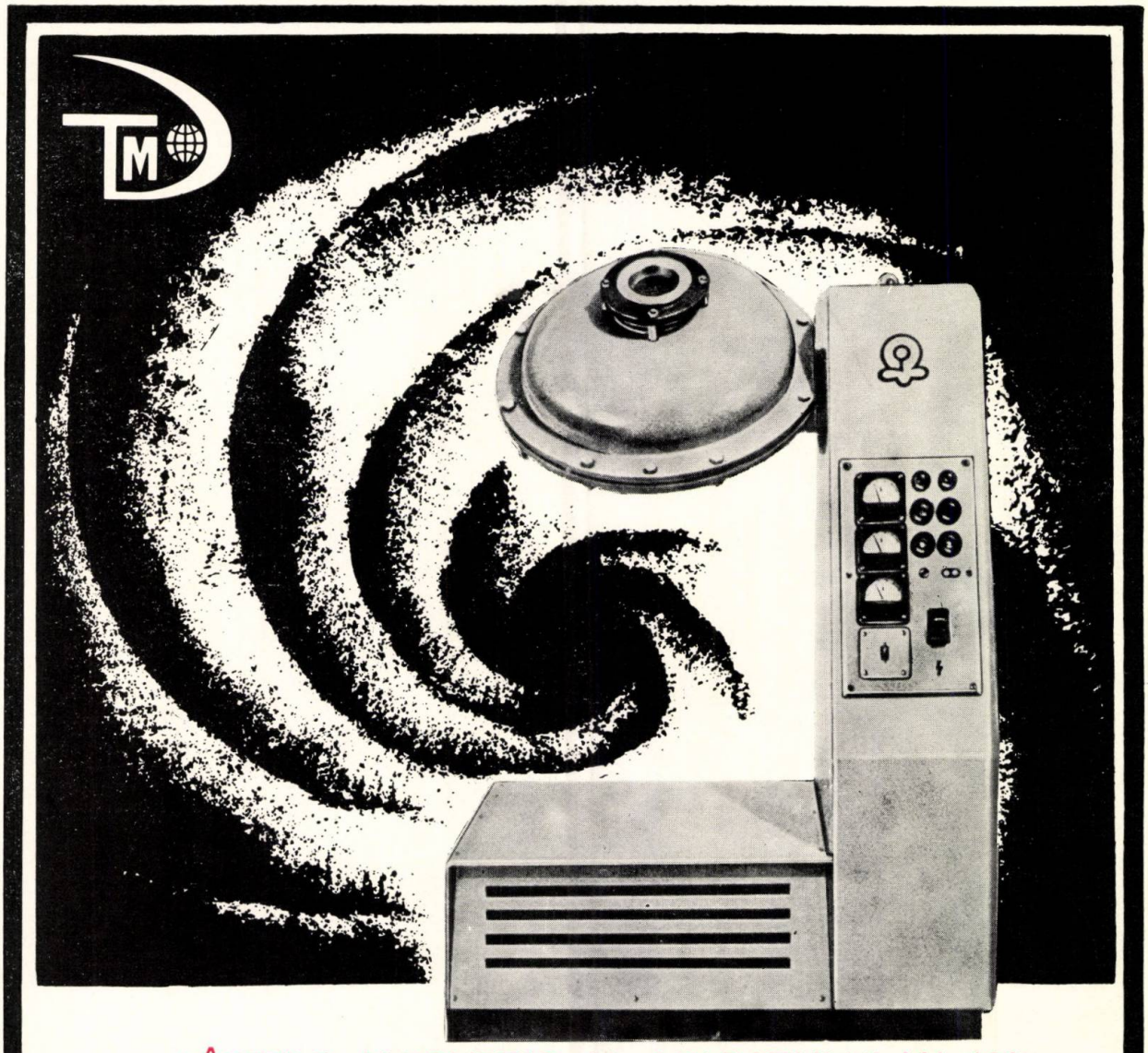
CHIMIMPORT

BULGARIA

Sofia, str. Ștefan Caradji 2
Telefon —88—38—11/15

Telegrame — Himimport
Telex — 22521, 22522

PUBLICOM



VÎRTEJUL MAGNETIC AL APARATULUI VA-100

Sporește de zeci de ori eficiența malaxării dispersării, emulsionării, formării de suspensii, și a altor procese

APARATUL CU VÎRTEJ VA-100

— permite tratarea materialelor agresive sub înaltă presiune la temperaturi ridicate sau în vid
— se pot realiza foarte mari economii de energie electrică reactivi chimici suprafețe de producție
— utilizări în diferite domenii ale industriei :
chimice, petrochimice, de celuloză și hîrtie, de coloranți, lacuri etc.

TECHMASHEXPORT

EXPORTATOR :

V/O « TECHMASHEXPORT » URSS, MOSCOVA, V-330

Str. Motfilmovskaia 35 Telex: 256

PUBLICOM

CONDUCTE DE STICLĂ SIMAX®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică pe verticală, din masa de sticlă specială, borosilicat SIMAX®. Această sticlă prezintă o rezistență chimică și mecanică mare și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale. Parametrii tehnici și posibilitățile de folosire, și anume: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C, la creșterea temperaturii și 60°C, la scăderea temperaturii, fac posibilă utilizarea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, unde se transportă fluide.

Importator: TEHNOIMPORT C.P. 110—BUCUREȘTI
ROMCHIM, Bd. Dacia 13, BUCUREȘTI

Exportator: GLASSEXPORT A.G., Liberec, Cehoslovacia

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

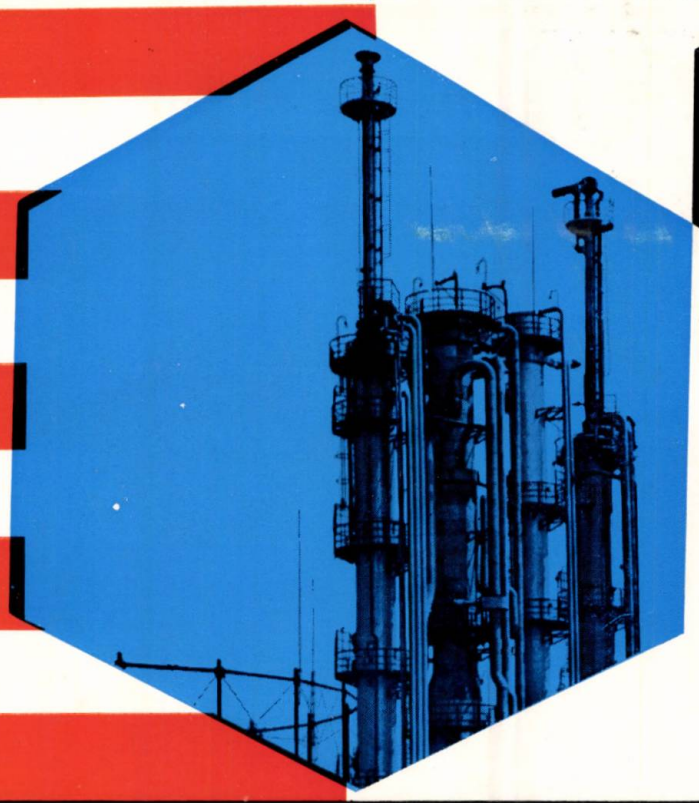
RÉCLAME

✧ *Moderne*
✧ *Frappante*
✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pleine évolution

THE BORZEŞTI INDUSTRIAL PETROCHEMICAL GROUP

puts at the disposal of interested firms :



ALCHILAMINE

with uses in most varied fields :

- fabrication of insecticides and insectofungicides (Sevin, Vapam, Macarbam, Ziram, Tiram, Monouram, Schradon, Dimetox, Simazin etc.);
- fabrication of solvents (N — méthyl — 2 — pyrolidone, monoand dimethylformamide, dimethylacetylamide etc.);
- intermediates in medicine fabrication (meperidone, analgesics, coffein, choline chloride etc);
- fabrication of anionic detergents and ion exchangers;
- emulsifying agents;
- dye fabrication (alizarine intermediates, "Methyl G" acid);
- polymers and polymerization catalysts, chemical fibres etc;
- photographic substances;
- vulcanization accelerators from the ditiocarbamate series;
- fabrication of quaternary ammonium salts;
- corrosion inhibitors etc;

Your are kindly requested to address your offer demand as well as any demand for information to our representation from :

ROMANIA: "CHIMIMPORT" — State Enterprise for Foreign Trade — Bucharest — 10, Bd. Republicii — Telephone 16.45.80, Telex: 184—185
ENGLAND: ARCODE Ltd. — London E.C. 3 Plantation House — Mincing Lane Telephone — 01—6237074
Telegrams — Techim London E.C. 3
Telex — 883 476
FRANCE: DECOFRA — 22, Rue d'Agnesseau — Paris 8e
Telex — 28598 Decochim
Telephone — 2652627—2652720
ITALY: ROMITAL S.r. 1.—20032 CORMANO — MILANO Via Dei Giovi, 6 Telex — 31451
Telephone — 9295221—9295331
F. R. of GERMANY: CONTI-CHEMIE G.m.b.H. Zürich Haus am Opernplatz Frankfurt/Main
Telex — 414846 — Telephone 723454

as well as to the Economic Section of the Romanian Embassy in your country or directly to G.I.P. Borzești — Commercial Direction.

BORZESTI

Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej — Bacău District — Telex 021518; Telephone 1400, 1401

CHIMIMPORT

Our range of export-products includes:

INORGANIC SUBSTANCES

CALCIUM CARBIDE
SODIUM BICARBONATE
CALCIUM CHLORIDE
LIME CHLORIDE
SILICA GEL
SODIUM DICHROMATE

ALUMINIUM CHLORIDE (ANHYDROUS)
ALUMINIUM SULPHATE
MAGNESIUM OXIDE
MAGNESIUM CARBONATE
CHLORINE, LIQUID

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYL-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLOROETHYLENE
CARBON TETRACHLORIDE

TRICHLOROETHYLENE
METHYLENE CHLORIDE
PHENOL
PHTHALIC ANHYDRIDE
MALEIC ANHYDRIDE

SYNTHETIC RUBBER:

Types: BUTADIENE — STYRENE — RUBBER 1500, 1502, 1712

PLASTICS:

POLYVINYL CHLORIDE (suspension and emulsion types). POLYETHYLENE BEADS (high pressure types). POLYESTYRENE BEADS (standard and impact types)

ORGANIC ACIDS: FORMIC ACID — OXALIC ACID

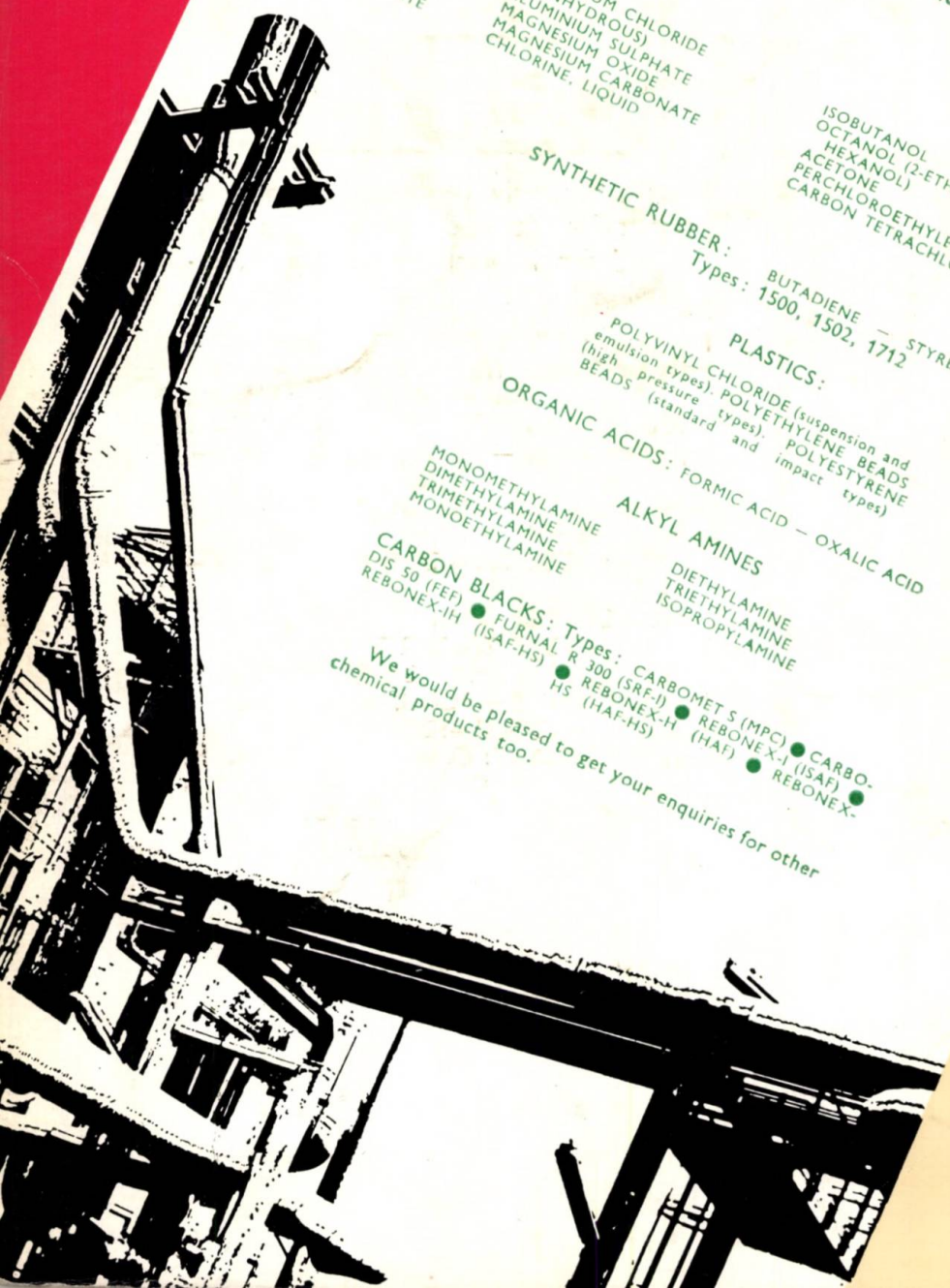
ALKYL AMINES

MONOMETHYLAMINE
DIMETHYLAMINE
TRIMETHYLAMINE
MONOETHYLAMINE

DIETHYLAMINE
TRIETHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE

CARBON BLACKS: Types: CARBOMET S (MPC) ● CARBO-DIS 50 (FEF) ● FURNAL R 300 (SRF-I) ● REBONEX-I (ISAF) ● REBONEX-IH (ISAF-HS) ● REBONEX-H (HAF) ● REBONEX-HS (HAF-HS)

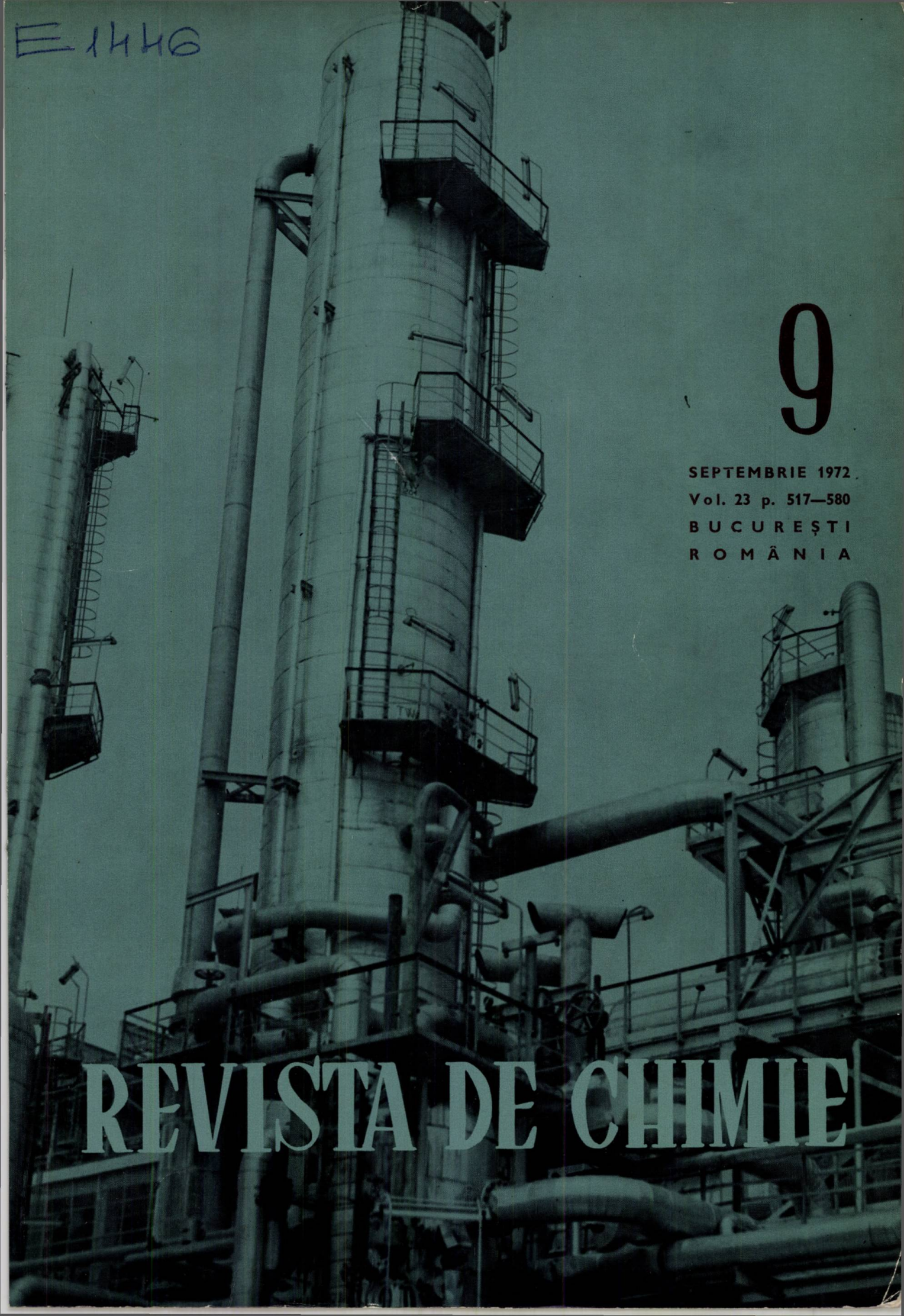
We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.



CHIMIMPORT
BUCHAREST
ROMANIA
Bd. Republicii 10
P.O. Box 525
Cable: CHIMIMPORT
BUCHAREST
Telex; 011-184 and 011-18
Tel.: 16.06.36.

CHIMIMPOR
BUCUREȘTI

E 1446



9

SEPTEMBRIE 1972
Vol. 23 p. 517—580
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE RM. VÎLCEA

Produce:

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%
Sodă calcinată
Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
Silicat de sodiu soluție

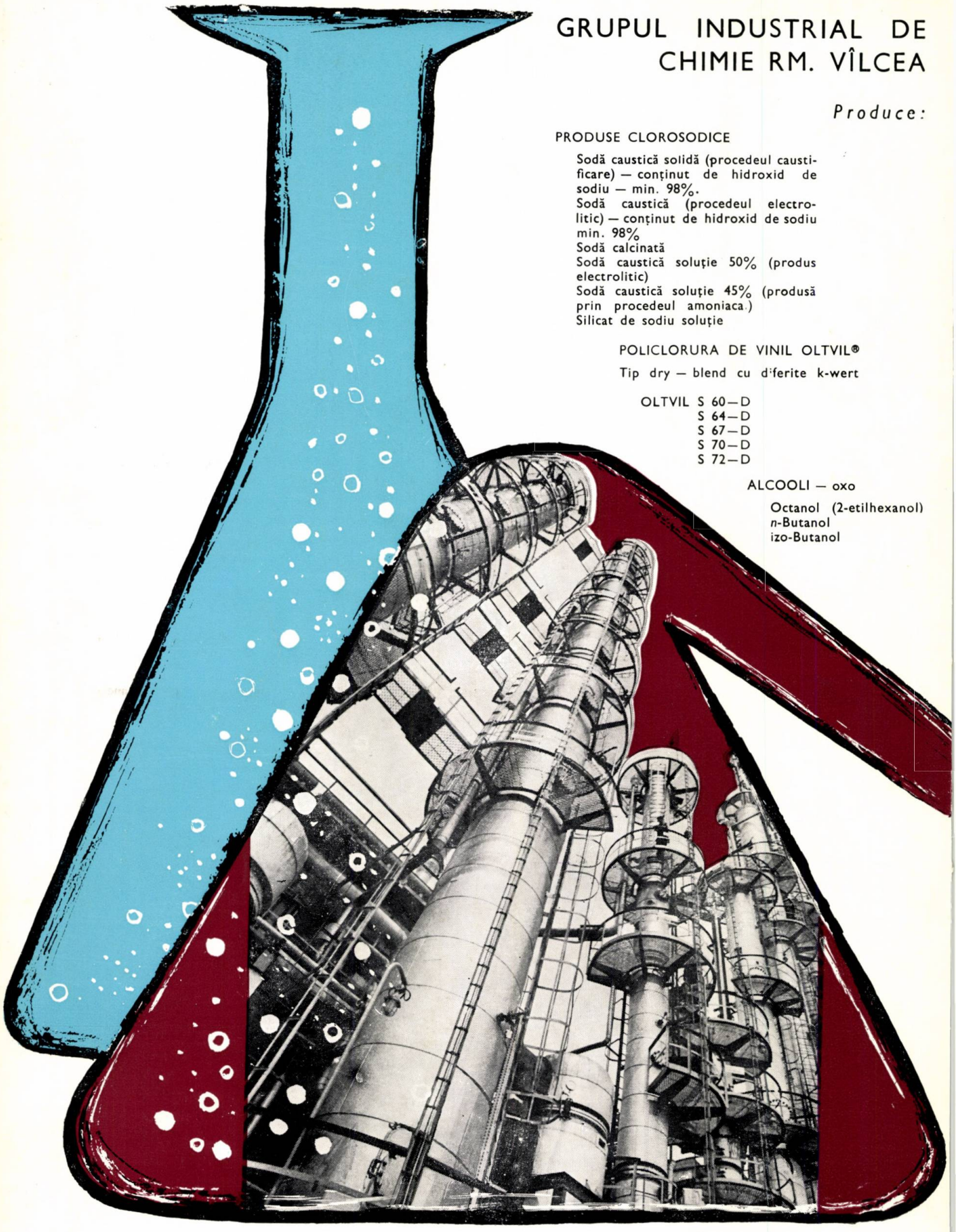
POLICLORURA DE VINIL OLTVIL®

Tip dry — blend cu diferite k-wert

OLTVIL S 60—D
S 64—D
S 67—D
S 70—D
S 72—D

ALCOOLI — oxo

Octanol (2-etilhexanol)
n-Butanol
izo-Butanol



PRODUCĂTOR :

Grupul Industrial de Chimie — Rm. Vîlcea
Rm. Vîlcea — Jud. Vîlcea
Tel.: 16 100 ◇ Telex: 018416

EXPORTATOR :

CHIMIMPORT—BUCUREȘTI
Bd. Republicii nr. 10
Telef. 16.06.36 ◇ Telex: 184—185

Nr. 9
SEPT.
VOL. 23
1972

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

M. FLORESCU 517—518 Contribuția chimiștilor la dezvoltarea multilaterală a societății socialiste în țara noastră

D. I. DIMITROV, V. Z. ANGHELOV A. T. BADEV 519—522 Studiul oxidării metiloleatului în condiții blînde, în prezența tri-N-propilboratului

G. VASILIU și I. BACIU 523—525 Acetilarea unor 2,7-dihalogeno-dibenz-*p*-dioxini

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF și F. COCU 527—531 Studiul RMN al unor derivați de la 2,3,4,5-tetrahidro-1H-pirido[4,3-b]indol

CĂTUNEANU 533—537 Studiul cinetic al reacției de dezagregare a apatitei de Kola cu acid azotic 67%

S. DANEȘ și F. DANEȘ 539—546 Extracția amestecurilor de acizi minerali cu anioniți lichizi

T. SMIGELSCHI și O. MATEIOVICI 547—549 Contribuții la studiul chimismului suprafeței cărbunelui activ folosit la măștile de protecție

A. SZABO 550—554 Studiul catalizatorilor $MoO_3 - Fe_2O_3$ cu spectrometria Mössbauer

I. CIOLAN și A. JUNCU 555—563 Calculul proprietăților fizice ale fluidelor pe calculatorul numeric

CRONICĂ
526, 532

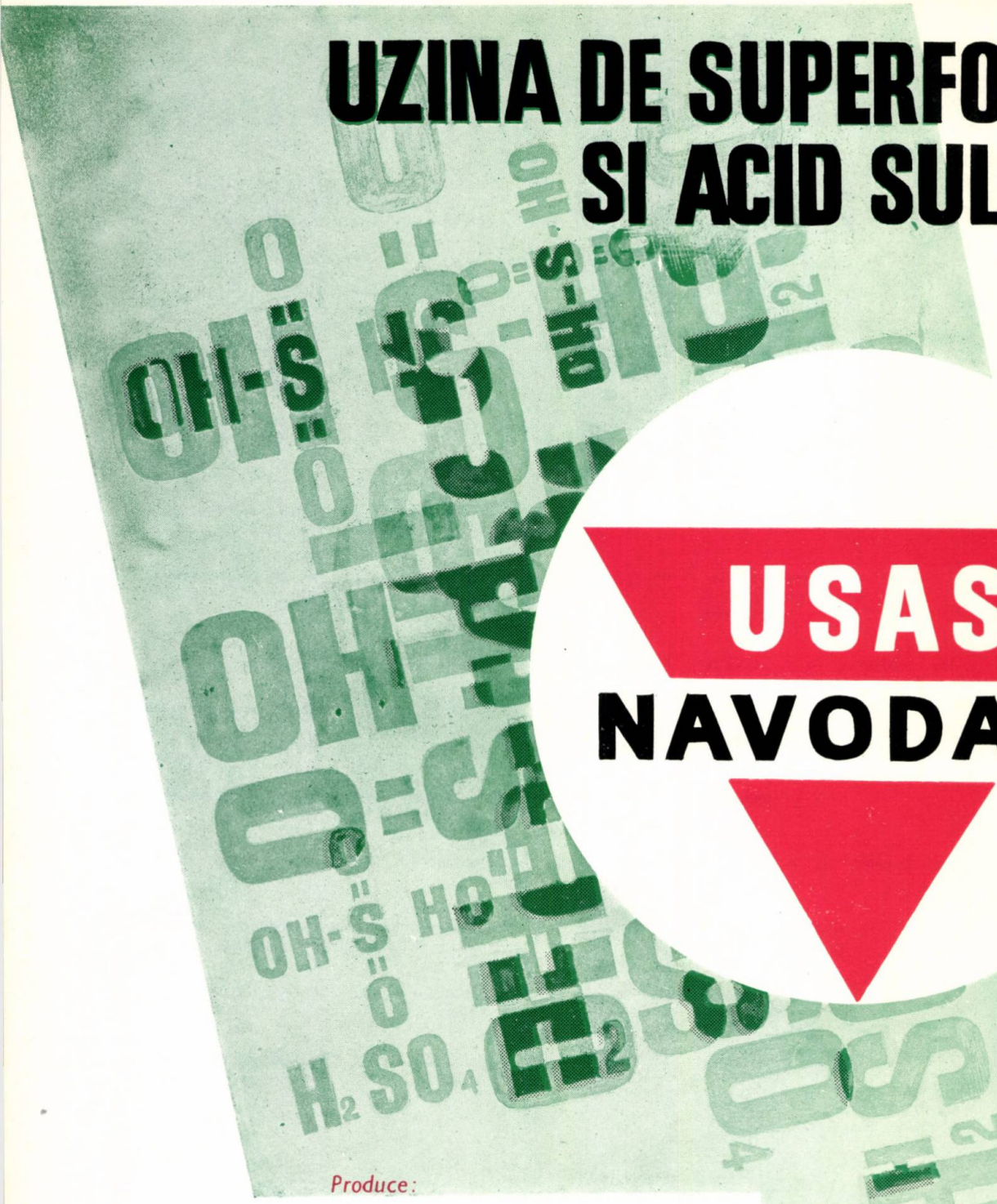
PROGRESE ÎN CHIMIE
564

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
568

DOCUMENTARE
575

RECENZII
538

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC



USAS

NAVODARI

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
Acid sulfuric reactiv
Nămol selenios
Cenuşi de pirită cu 52% Fe
Acid fosforic
Acid fluosilicic
Criolit
Fluorură de sodiu
Fluorură de aluminiu tehnică
Fluorotianat de potasiu
Bioxid de siliciu coloidal
Bioxid de zirconiu
Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat
42—47% P_2O_5
Superfosfat simplu pulbere
18—20% P_2O_5
Superfosfat simplu granulat
18—20% P_2O_5
Superkalin
Fosfokalin
Fluosil
Fosfat furajer

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞT

CONTENTS

M. FLORESCU

Contribution of Chemists to the Multilateral Development of Socialist Society in Romania 517

D. I. DIMITROV, V. Z. ANGHELOV, A. T. A. T. BADEV

Studying the Oxidation of Methyloleate under Mild Conditions in the Presence of Tri-N-Propylborate 519

G. VASILIU, I. BACIU

The Acetylation of Some 2,7-Dihalogeno-Dibenz-p-Dioxines 523

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF, F. COCU

The RMN Study of Some Derivates from 2,3,4,5,-Tetrahydro-1H-Pyrido/4,3-b Indol 527

R. CĂTUNEANU

A Kinetic Study of the Desagregation Reaction of Kola Apatite with Nitric Acid at 67% 533

S. DANEŞ, F. DANEŞ

The Extraction of Mixtures of Mineral Acids with Liquid Anions 530

T. SMIGELSCHI, O. MATEIOVICI

Contributions to the Study of the Chemism of the Active Carbon Used in Protection Masks 547

A. SZABO

Studying the MoO_3 — Fe_2O_3 Catalysts by Means of Mössbauer Spectrometry 550

I. CIOLAN, A. JUNCU

The Calculus of the Physical Properties of Fluids by Numerical Computers 555

D. I. Dimitrov, V. Z. Anghelov, A. T. Badev: **Studying the Oxidation of Methyloleate under Mild Conditions in the Presence of Tri-N-Propylborate**

By the oxidation of methyloleate in liquid phase in the presence of tri-n- propylborate, a product enriched with hydroxilic groups (Gci = 86,9 mg KoH/g) is obtained. Its methanol-soluble part has been subject to alcaline decomposition at a temperature of 320 – 350°C in a metallic reactor with discontinuous action. The mono- and dicarbonic acids, the alcohols and cetones have been identified by gas chromatography. The interpretation of the data obtained demonstrates that under the action of boric ether, the oxigen attacks the methyloleate in the sphere of the double bond and, prevailingly, from the methylic group side. As concerns the compounds obtained at alkaline melting, most of them are interesting for a series of chemical technology fields.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 519

D.C. 547.392.4'211:542:542.943

N. Bărbulescu, C. Bornaz C. Greff, F. Cocu: **The RMN Study of Some Derivates from 2,3,4,5-Tetrahydro-1H-Pyrido/4,3-b Indol**

The RMN study of some derivates from 2,3,4,5-tetrahydro-1 H-pyrido 4,3-b indol in solution of $CDCl_3$, DMSO-d_6, DMSO-d_6 + TFA-d 1 or TFA-d_1 allowed to elucidate some conformational analysis problems of these compounds as well as the isotopic exchange reactions that take place in TFA-d_1, solutions On this basis, an easy method has been worked out for the preparation of the 2,3,4,5,-tetrahydro- 1 H — pyrido 4,3-b indolic 2,2,6,7,8,9-hexadeuterated derivates.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 527

D.C. 543.422.25:547.751

R. Cătuneanu: **A Kinetic Study of the Desagregation Reaction of Kola Apatite with Nitric Acid at 67%**

The paper presents a theoretical and experimental study concerning the desagregation reaction kinetics of Kola apatite with nitric acid at a concentration of 67%.
This study led to the obtention of a rock desagregation yield of 98,6% at a reaction time of 20 mm under optimizing conditions of the following parameters: reaction temperature (t), reaction time (τ) and $\frac{R}{R_0}$ ratio (R = experimented acid: rock ratio; R_0 = stoichiometric acid: rock ratio).

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 533

D.C. 661.632.12

S. Daneş, F. Daneş: **The Extraction of Mixtures of Mineral Acids with Liquid Anions**

A technique for separating the mixtures of hydrochloric, nitric and sulphuric acids based on the selective extraction with liquid anionite solutions (Amberlite LA 1) in organic solvent has been studied. On the basis of experimental data concerning the simultaneous extraction of the acids, a model has been worked out which allows to forecast as exactly as possible the results of the separation.
The model presented uses the results obtained previously at the extraction of the isolated acids and some additional hypotheses regarding: the competition of acids for the free amine; the absence of mixed extracted species; the possibility of calculating the activity coefficients in mixed aqueous solutions of electrolytes on the basis of experimental data concerningthe activity coefficients of pure electrolytes. The optimum conditions required fortechnologically achieving the separations of the mentioned acids are established.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 539

D.C. 66.061.5:661.183.123.3:661.56:661.25:661.419

T. Smigelschi, O. Mateiovici: **Contributions to the Study of the Chemism of the Active Carbon Used in Protection Masks**

The paper presents the results of studies concerning the quality of the surface of active carbon-type sorbents used in protection masks.
In order to investigate the surface of the active carbon two methods — chemical and electrochemical — have been used and the reactions followed were the oxidation of the arseniate hydrogen and the electrochemical depositing of oxigen in electrolyte solutions with formation of superficial oxides.
To this effect, absorption isotherms for the arseniate hydrogen and active carbon electrode loading curves have been obtained by using coal previously contaminated with arseniate hydrogen as well as non contaminated coal.
From the analysis of the curves obtained it results that though in both reactions the reaction partner was oxigen, they developed according to their own laws, in parallel on the same surface, indicating the existence of at least two forms of oxigen chemically bound to the coal surface.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 547

D.C. 614.894.4:661.183.2

A. Szabo: **Studying the MoO_3 — Fe_2O_3 Catalysts by Means of Mössbauer Spectrometry**

The Mössbauer spectrometric method has been used for studying the MoO_3 — Fe_2O_3 catalysts used in the partial oxidation process of the methylic alcohol. The determinations have been made on catalyst samples of variable composition, at different temperatures in the air and methylic alcohol vapours.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 550

D.C. 66.097.3

I. Ciolan, A. Juncu: **The Calculus of the Physical Properties of Fluids by Numerical Computers**

The dimensioning of the chemical equipment requires calculus relations for some physical properties of the fluids. Five numerical calculus programmes of the constants from the calculus relations for specific heats, viscosities, thermic conductivity, liquid density, are presented.

Rev. Chim. **23**, 1972 nr. 9. p. 555

D.C. 681.3:66.02

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Вклад химиков в многостороннее развитие социалистического общества в Социалистической Республике Румыния 517

Д. И. ДИМИТРОВ, В. З. АНГЕЛОВ, А. Т. БАДЕВ

Исследования окисления метилолеата в мягких условиях в присутствии три-N-пропилбората 519

Г. ВАСИЛИУ, И. БАЧИУ

Ацетилирование ряда 2,7-дигалоген-дибенз-р-диоксинов ... 523

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. БОРНАЗ, К. ГРЕФФ, Ф. КОКУ

Изучение Я.М.Р. ряда производных от 2,3,4,5-тетрагидро-1Н-пиридо[4,3-вь] индола 527

Р. КЭТУНЯНУ

Кинетическое изучение реакции разложения кольского апатита с азотной кислотой 67% 533

С. ДАНЕШ, Ф. ДАНЕШ

Экстракция смесей минеральных кислот жидкими анионитами 539

Т. СМИГЕЛСКИ, О. МАТЕЙОВИЧ

К вопросу изучения химизма поверхности активного угля для защитных масок 547

А. СЗАБО

Изучение катализаторов MoO_3—Fe_2O_3 спектрометрией Мёссбауера 550

И. ЧИОЛАН, А. ЖУНКУ

Расчет физических свойств флюидов на вычислительной машине 555

Д. И. Димитров, В. З. Ангелов, А. Т. Бадев: **Иследование окисления метилолеата в мягких условиях в присутствии три-N-пропилбората**

Окислением метилолеата в жидкой фазе в присутствии — N-пропилбората получается продукт обогащенный гидроксиловыми группами (Gci=86,9 мг KON/g) Часть его растворимая в метаноле была подвержена щелочному разложению при температуре в 320-350°C в металлическом реакторе с прерывистым действием. Путем газовой хроматографии идентифицировали моно и диугольные кислоты, алкоголи и цетоны. Интерпретация полученных данных показывает что под действием бористого эффира, кислород атакует метилолеат в сфере двойных связей и прежде всего со стороны метиловой группы. В отношении полученных составных при щелочном расплаве, большая часть из них представляет интерес для областей по химической технологии.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 9, p. 519
Д.К. 547.392.4'211: 542:542.943

Н. Бэрбулеску, К. Борназ, К. Грефф, Ф. Коку: **Изучение Я.М.Р. ряда производных от 2,3,4,5-тетрагидро-1Н-пиридо(4,3-в)индола**

Изучение ЯМР ряда производных от 2,3,4,5-тетрагидро-I Н-пиридо 4,3-в индола в растворе $CDCl_3$, DMSO-d_6 + TFA-d_1 или TFA-d_1 позволило выяснить ряд вопросов по конформационному анализу этих соединений, а также реакции изотопного обмена которые происходят в растворе TFA-d_1. На этом основании разработали простой метод подготовки индоловых производных 2,3,4,5-тетрагидро — I, Н-пиридо-в 2,2,6,7,8,9 — гексадеутеров.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 9, p. 527
Д.К. 543.422.25:547.751

Р. Кэтуняну: **Кинетическое изучение реакции разложения кольского апатита с азотной кислотой 67%**

В работе приводится теоретическое и опытное изучение над кинетикой реакции разложения кольского апатита азотной кислотой, с концентрацией в 67%. В результате этого изучения получили выход в 98,6% в продолжении 20 мин реакции в условиях оптимизации следующих параметров: температура реакции (t) (продолжительность реакции (τ) и отношение $\frac{R}{R_0}$ (R= кислотное отношение: экспериментированная порода, R_0 кислотное отношение: стехиометрическая порода.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 9, p. 533
Д.К. 661.632.12

С. Данеш, Ф. Данеш: **Экстракция смесей минеральных кислот жидкими анионитами.**

Изучали способ отделения смесей кислот: соляной, азотной и серной на основе селективного экстрагирования растворами жидкого анионита (амин Амбелита IA1) в органическом растворителе. На основании опытных данных относительно одновременной экстракции кислот разработали модель которая позволяет предсказать наиболее точно результаты отделения Приведенная модель использует результаты полученные предварительно при экстракции отдельных кислот и добавочные гипотезы относительно конкуренции кислот для свободного амина; отсутствие смешанных экстрагированных пород; возможность вычисления коэффициентов деятельности в водных смешанных растворах электролитов на основании опытных данных о коэффициентах деятельности чистых электролитов. Устанавливаются оптимальные условия по технологической реализации отделения между упомянутыми кислотами.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 9, p. 539
Д.К. 66.061.5:661.183.123.3:661.56:661.25:661.419

Т. Смигелски, О. Матейович: **К вопросу изучения поверхности активного угля для защитных масок**

В работе приводятся результаты исследования по качеству поверхности сорбентов типа активного угля, применяемого в защитных масках. Для зондирования поверхности угля использовали два метода: химический и электрохимический, а наблюдаемые реакции были; окисление арсенированного водорода и электрохимическое осаждение кислорода из электролитических растворов, с образованием поверхностных окисей. В этом смысле, получили абсорбционные изотермы для арсенированного водорода, а также кривые нагрузок на электроде активного угля применяя заранее зараженный уголь арсенированным водородом, а также и незараженный уголь. Из анализа полученных кривых выходит что несмотря на то что в обоих реакциях партнером реакции является кислород, они проходят по своим законам, параллельно на той же поверхности, указывая на существование самое меньшее на две формы кислорода связанного химически с поверхностью угля.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 9, p. 547
Д.К. 614.894.4:661.183.2

А. Сзабо: **Изучение катализаторов MoO_3 — Fe_2O_3 спектрометрией Мёссбауера.**

Применили метод спектрометрии Мёссбауера для исследования катализаторов MoO_3-Fe_2O_3 применяемы в процессе частичного окисления метилового спирта. Определения проводили на пробах катализатора с меняющейся композицией, при различной температуре в воздухе и в парах метилового спирта.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 9, p. 550
Д.К. 66.097.3

И. Чиолан, А. Жунку: **Расчет физических свойств флюидов на вычислительной машине**

Расчет размеров химического оборудования требует расчетных отношений ряда физических свойств флюидов. Приводятся пять расчетных числовых программ констант из расчетных отношении для удельной теплоты, вискозности, термической проводимости, плотности жидкостей.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 9, p. 555
Д.К. 681.3:66.02

INHALT

M. FLORESCU

Beiträge der Chemicker zur vielseitigen Entwicklung der Sozialistischen Gesellschaft in unserem Land 517

D. I. DIMITROV, V. Z. ANGHELOV
A. T. BADEV

Untersuchung der Oxydation des Methyloleats unter milden Bedingungen in Anwesenheit des Tri-N-Propylborats 519

G. VASILIU, I. BACIU

Azetylierung einiger 2,7-Dihalogen-Dibenz-p-Dioxyne 523

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF, F. COCU

Untersuchung einiger Derivate des 2,3,4,5-Tetrahydro-1H-Pyrido [4,3-b]-Indols durch magnetische Kernresonanz 527

R. CĂTUNEANU

Kinetische Untersuchung der Zersetzung des Kola-Apatits mit 67%-iger Salpetersäure 533

S. DANEŞ, F. DANEŞ

Extraktion der Gemische mineralischer Säuren mit flüssigen Anionenaustauschern 539

T. SMIGELSCHI, O. MATEIOVICI

Beiträge zur Untersuchung des Oberflächenchemismus der Aktivkohle für Schutzmasken 547

A. SZABO

Untersuchung der Katalysatoren MoO_3 — Fe_2O_3 mit der Mössbauer-Spektrometrie 550

I. CIOLAN, A. JUNCU

Berechnung der physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten mit einem mnerischen Rechner 555

D. I. Dimitrov, V. Z. Anghelov. A. T. Badev: **Untersuchung der Oxydation des Methyloleats unter milden Bedingungen in Anwesenheit des Tri-N-Propylborats**

Durch die Oxydation des Methyloleats, in flüssiger Phase, wird in Anwesenheit des Tri-N-Propylborats ein, mit hydroxylischen Gruppen (Gci = 86,9 mg KOH/g) angereichertes Erzeugnis erzielt. Der in Methanol lösliche Teil wurde bei einer Temperatur von 320—350°C in einem metallischen Reaktor mit aussetzender Aktion, der alkalischen Zersetzung unterzogen.
Durch Gaschromatographie wurden die Mono- und Dikarbonsäuren, die Alkohole und Ketone bestimmt. Die Auswertung der erzielten Daten beweist, dass unter Einwirkung des Boräthers, der Sauerstoff das Methyloleat im Bereich der Doppelbindung und vorwiegend von der methylischen Gruppe aus, angreift. Was die, aus der alkalischen Schmelze gewonnenen Erzeugnisse betrifft, so ist der Grossteil davon für zahlreiche Bereiche der chemischen Technologie von Interesse.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 519
D.K. 547.392.4'211:542:542.943

N. Bărbulescu, C. Bornaz, C. Greff, F. Cocu: **Untersuchung einiger Derivate des 2,3,4,5-Tetrahydro-1H-Pyrido [4,3-b]-Indols durch magnetische Kernresonanz**

Die Untersuchung, durch magnetische Kernresonanz, einiger Derivate des 2,3,4,5-Tetrahydro [4,3-b]-Indols in Lösungen von $CDCl_3$, DMSO-d_6, DMSO-d_6 + TFA-d_1 oder TFA-d_1 ermöglichte die Klärung einiger Probleme der Gefügenalayse dieser Verbindungen, sowie der isotopischen Austauschreaktionen, die in den RFA-d_1-Lösungen stattfinden.
Auf dieser Grundlage wurde ein einfaches Verfahren für die Bereitung der 2,3,4,5-Tetrahydro-1H-Pyrido [4,3-b]-2,2,6,7,8,9-hexadeuterisierten Indolderivate entwickelt.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 527
D.K. 543.422.25:547.751

R. Cătuneanu: **Kinetische Untersuchung der Zersetzung des Kola-Apatits mit 67%-iger Salpetersäure**

Der Artikel behandelt die theoretische und experimentelle Untersuchung in bezug auf die Kinetik der Zersetzungsreaktion des Kola-Apatits durch Salpetersäure mit einer Konzentration von 67%. Aufgrund dieser Untersuchung wurde eine Zersetzungsausbeute des Gesteins von 98,6%, in einer Reaktionszeit von 20 Minuten unter den Bedingungen der Optimalgestaltung folgender Parameter erzielt: Reaktionstemperatur (t) Reaktionszeit (τ) und Verhältnis $\frac{R}{R_0}$ (R = experimentiertes Verhältnis Säure: Gestein, R_0 = stoechiometrisches Verhältnis Säure: Gestein).

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 533
D.K. 661.632.12

S. Daneş, F. Daneş: **Extraktion der Gemische mineralischer Säuren mit flüssigen Anionenaustauschern**

Es wurde ein Verfahren zur Trennung von Gemischen der Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure entwickelt, das auf der selektiven Extraktion mit Lösungen flüssiger Anionenaustauscher (Amberlit LA1-Amin) in organischem Lösungsmittel beruht. Aufgrund der Versuchsdaten in bezug auf die gleichzeitige Extraktion der Säuren wurde ein Modell entwickelt, das eine genaueste Bewertung der Trennungsergebnisse gestattet. Für dieses Modell wurden frühere Ergebnisse bei der Extraktion isolierter Säuren und zusätzliche Hypothesen verwendet: Konkurrenz der Säuren zum freien Amin; Fehlen extrahierter gemischter Arten; Möglichkeit der Berechnung der Wirkungskoeffizienten in gemischten wässrigen Elektrolytlösungen aufgrund der Versuchsdaten über die Wirkungskoeffizienten reiner Elektrolyte. Es werden die optimalen Bedingungen für die Trennungstechnologie der erwähnten Säuren festgelegt.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 539
D.K. 66.061.5:661.183.123.3:661.56:661.25:661.419

T. Smigelschi, O. Mateiovici: **Beiträge zur Untersuchung des Oberflächenchemismus der Aktivkohle für Schutzmasken**

Es werden die Forschungsergebnisse in bezug auf die Qualität der Oberfläche von Sorbtionsmitteln vom Typ Aktivkohle, die zur Füllung der Schutzmasken verwendet werden, dargelegt. Für die Untersuchung der Kohlenoberfläche wurden zwei Methoden, die chemische und elektrochemische Methode verwendet. Die verfolgten Oxydationen waren; die Oxydation des Arsenwasserstoffs und die elektrochemische Absetzung des Sauerstoffs aus Elektrolytlösungen, mit Bildung der Oberflächenoxyde.
In diesem Sinne wurden Absorbtionsisothermen für den Arsenwasserstoff sowie Ladungskurven für die Aktivkohlenelektrode erzielt. Es wurde sowohl, mit Arsenwasserstoff verseuchte Kohle als auch unverseuchte Kohle verwendet.
Es wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass zwar in beiden Reaktionen, der Sauerstoff als Reaktionspartner auftritt, diese Reaktionen aber eigenen Gesetzen gehorchen und parallel auf der gleichen Oberfläche verlaufen. Dies weist auf das Vorhandensein zumindest zweier Sauerstofformen hin, die chemisch an die Kohlenoberfläche gebunden sind.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 547
D.K. 614.894.4:661.183.2

A. Szabo: **Untersuchung der Katalysatoren MoO_3 — Fe_2O_3 mit der Mössbauer-Spektrometrie**

Mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie wurden die Katalysatoren MoO_3 — Fe_2O_3, die im Prozess der teilweisen Oxydation des Methylalkohols verwendet werden, analysiert. Die Untersuchungen erfolgten an Hand von Katalysatorenproben unterschiedlicher Zusammensetzung, bei verschiedenen Temperaturen, an der Luft und in Methylalkoholdämpfen.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 550
D.K. 66.097.3

I. Ciolan, A. Juncu: **Berechnung der physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten mit einem nummerischen Rechner**

Die Bemassung der chemischen Anlagen setzt Rechenbeziehungen einiger physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten voraus. Es werden fünf Programme der zahlenmässigen Berechnung der Konstanten in den Berechnungsbeziehungen für spezifische Wärme, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit, Flüssigkeitsdichte dargelegt.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 555
D.K. 681.3:66.02

SOMMAIRE

M. FLORESCU

La contribution des chimistes au développement multilatéral de la société socialiste dans notre pays 517

D. I. DIMITROV, V. Z. ANGHELOV, A. T. BADEV

Etude de l'oxydation du méthyloléate dans des conditions douces en présence du tri-N-propylborate 519

G. VASILIU, I. BACIU

L'acétylation de certains 2,7-dihalogénodibenz-p-dioxynes 523

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF, F. COCU

Etude R.M.N. de certains dérivés du 2,3,4,5,-tétrahydro-1H-pyrido [4,3-b] indol 527

R. CĂTUNEANU

Etude cinétique de la réaction de désagrégation de l'apatite de Kola à acide azotique de 67%..... 533

S. DANEŞ, F. DANEŞ

Extraction des mélanges d'acides minéraux aux anions liquides..... 539

T. SMIGELSCHI, O. MATEIOVICI

Contributions à l'étude du chimisme de la surface du charbon actif employé dans les masques de protection..... 547

A. SZABO

Etude des catalyseurs $MoO_3 - Fe_2O_3$ par spectrométrie Mössbauer.... 550

I. CIOLAN, A. JUNCU

Le calcul des propriétés physiques des fluides sur un calculateur numérique 555

D. I. Dimitrov, V. Z. Anghelov, A. T. Badev: **Etude de l'oxydation du méthyloleate dans des conditons douces en présence du tri-N-propylborate**

Par l'oxydation du méthyloléate en phase liquide, en présence du tri-n-propylborate, on obtient un produit, enrichi par des groupes hydroxiliques (Gci = 86,9 mg KOH/g). Sa partie soluble en méthanol a été soumise à la décomposition alcaline à une température de 320 – 350°C dans un réacteur métallique à action discontinue.
Par chromatographie à gaz on a identifié les acides mono-et dicarboniques, les alcools et les cétones. L'interprétation des données obtenues démontre que, sous l'action de l'éther borique, l'oxygène attaque le méthyloléate dans la sphère de la double liaison et, plus particulièrement du côté du groupe méthylique.
Quant aux composés obtenus à la coulée alcaline, la plupart de ceux-ci présentent intérêt pour une série de domaines de technologie chimique.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 519
C.D. 547.392.4'211:542:542.943

N. Bărbulescu, C. Bornaz, C. Greff, F. Cocu: **Etude R.M.N. de certains dérivés du 2,3,4,5,-tétrahydro-1H-pyrido[4,3-b] indol**

L'étude RMN de certains dérivés du 2,3,4,5-tétrahydro- 1 H-pyrido 4,3-b indol en solution du $CDCl_3$, DMSO-d_6, DMSO-d_6 + TFA-d_1, ou de TFA-d_1 a permis d'élucider certains problèmes d'analyse conformationnelle de ces composés, ainsi que les réactions d'échange isotopique qui se sont produites dans les solutions de TFA-d_1.
Sur cette base, une méthode simple a été élaborée pour la préparation des dérivés 2,3,4,5-tétrahydro-1 H- pyrido 4,3-b indoliques, 2,2,6,7,8,9 héxadeutérates.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 527
C.D. 543.422.25:547.751

R. Cătuneanu: **Etude cinétique de la réaction de désagrégation de l'apatite de Kola à acide azotique de 67%**

On présente une étude théorique et expérimentale sur la cinétique de la réaction de désagrégation de l'apatite de Kola à l'acide azotique, à une concentration de 67%.
A la suite de cette étude, on a obtenu un rendement de désagrégation de la roche de 98,6% pour un temps de réaction de 20 min., dans les conditions de l'optimisation des paramètres suivants: température de réaction (t), temps de réaction (τ) et rapport $\frac{R}{R_0}$ (R = le rapport acide: roche expérimenté, R_0 = le rapport acide: roche stoïchiométrique).

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 533
C.D. 661.632.12

S. Daneş, F. Daneş: **Extraction des mélanges d'acides minéraux aux anions liquides**

On a étudié un procédé de séparation des mélanges d'acides chlorhydrique, azotique et sulfurique, basé sur l'extraction sélective aux solution d'anionite liquide (amine Amberlite LA1) en solvant organique. Sur la base des données expérimentales concernant l'extraction simultanée des acides, on a élaboré un modèle permettant de prévoir aussi exactement que possible les résultats de la séparation. Le modèle présenté utilise les résultats obtenus antérieurement à l'extraction des acides isolés et des hypothèse supplémentaires concernant: la concurrence des acides pour l'amine libre; l'absence d'espèces extraites mixtes; la possibilité de calculer les coefficients d'activité dans des solutions aqueuses mixtes d'électrolytes sur la base des données expérimentales sur les coefficients d'activité des électrolytes purs. Des conditions optimums sont élablies pour réaliser technologiquement les séparations des acides mentionnés.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 539
C.D. 66.061.5:661.183.123.3:661.56:661.25:661.419

T. Smigelschi, O. Mateiovici: **Contributions à l'étude du chimisme de la surface du charbon actif employé dans les masques de protection**

L'article présente les résultats de recherches portant sur la qualité de la surface des sorbants du type charbon actif, utilisés dans les masques de protection. Deux méthodes-chimique et électrochimique- ont été utilisées pour sonder la surface du charbon, et les réactions étudiées étaient l'oxydation de l'hydrogène arséniate et le dépôt électrochimique de l'oxygène des solutions d'électrolytes, avec formation d'oxydes superficiels.
En ce sens, des isothermes d'absorption ont été obtenues pour l'hydrogène arséniate, ainsi que des courbes de chargement sur l'électrode de charbon actif, en utilisant autant du charbon préalablement contaminé à l'hydrogène que du charbon non contaminé.
Il résulte de l'analyse des courbes qu'en dépit du fait que dans les deux réactions le partenaire de réaction est l'oxygène, celles-ci se déroulent selon des lois propres, parallèlement sur la même surface, ce qui indique l'existence d'au moins deux formes d'oxygène lié chimiquement à la surface du charbon.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 547
C.D. 614.894.4:661.183.2

A. Szabo: **Etude des catalyseurs MoO_3—Fe_2O_3 par spectrométrie Mössbauer**

La méthode spectrométrique Mössbauer a été utilisée pour étudier les catalyseurs $MoO_3 - Fe_2O_3$, employée dans le processus d'oxydation partielle de l'alcool méthylique. Les déterminations furent effectuées sur des épreuves de catalyseur à composition variable, à différentes températures dans l'air et des vapeurs d'alcool méthylique.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 550
C.D. 66.097.3

I. Ciolan, A. Juncu: **La calcul des propriétés physiques des fluides sur un calculateur numérique**

La dètermination des dimensions des outillages chimiques exige des relations de calcul de certaines propriétés physiques des fluides. On présente cinq programmes de calcul numérique des constantes des relations de calcul pour des chaleurs spécifiques, la viscosité, la conductivité thermique, la densité des liquides.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 9, p. 555
C.D. 681.3:66.02

CONTRIBUȚIA CHIMIȘTILOR LA DEZVOLTAREA MULTILATERALĂ A SOCIETĂȚII SOCIALISTE ÎN ȚARA NOASTRĂ *

MIHAIL FLORESCU
MINISTRUL INDUSTRIEI CHIMICE

Conferința națională se înscrie ca un eveniment de seamă în activitatea partidului nostru, a clasei noastre muncitoare, a întregului popor și va reprezenta un moment istoric în perfecționarea social-economică a societății noastre socialiste și dezvoltarea vieții politico-ideologice.

În industria chimică programul de creștere a producției în 1975, va fi de 2,2 ori mai mare decît în 1970, urmînd să fie puse în funcțiune 360 de instalații chimice, dintre care 282 se vor construi pe baza proiectelor executate integral în țară, cu tehnologii elaborate de cercetarea proprie sau prin reproducerea perfecționată a unor instalații în funcțiune.

Volumul exportului de produse chimice va fi în 1975 de 2,7 ori mai mare decît cel realizat în anul 1970.

Congresul al X-lea a stabilit sarcini calitative deosebit de importante, ceea ce permite să afirmăm că acest cincinal este cincinalul eficienței. Aceasta se reflectă în primul rînd în creșterea productivității muncii, care în 1975 va fi cu 75% mai mare decît în 1970, iar sporul de producție pe seama creșterii productivității muncii va fi de circa 80%.

Un alt element care reflectă creșterea substanțială a eficienței economice în acest cincinal îl reprezintă reducerea cheltuielilor materiale de producție. Datorită măsurilor luate, rentabilitatea medie se va dubla de la 17% realizat în 1970, la cel puțin 35% în 1975. Durata medie de recuperare a valorii fondurilor fixe va ajunge în anul 1975 între 5 și 6 ani.

Înzestrarea industriei chimice cu instalații de mare capacitate și tehnologii moderne a condus la diminuarea cheltuielilor pentru investiții, la reducerea substanțială a investiției specifice, care la instalațiile de amoniac de la Craiova, Turnu Măgurele, Tg. Mureș, scade cu 45% față de primele fabrici construite în anii '50. La noile instalații de melană se realizează o reducere cu 53% a investiției specifice.

Realizările obținute în 1971, precum și rezultatele din primul semestru al acestui an, ne permit să scoatem în evidență faptul că există încă rezerve care pot și trebuie să fie valorificate. Angajamentele luate în cinstea Conferinței Naționale de către toate colectivele industriei chimice vor aduce anul acesta peste plan produse în valoare de 800 milioane lei.

Rezultatele ar fi fost și mai bune dacă nu s-ar fi înregistrat greutăți la unele instalații noi și lipsuri în disciplina tehnologică. Colectivele din uzinele chimice au elaborat măsuri pentru recuperarea nerealizărilor pe fiecare sortiment în parte, concentrîndu-și forțele în special în industria îngrășămintelor chimice.

În primul semestru al acestui an investițiile în industria chimică nu au mers în ritmul stabilit datorită predării cu unele întîrzieri a documentației de către institutele de proiectare, nelivrării la timp a unor utilaje, precum și desfășurării sub nivelul necesar a lucrărilor de construcții pe unele șantiere. Toate eforturile noastre se îndreaptă acum pentru realizarea în al doilea semestru al anului a unui asemenea ritm care să ducă în acest an la îndeplinirea planului de investiții.

Planul de stat pentru anul 1973 prevede o nouă creștere importantă a producției chimice și realizarea unor eficiențe economice sporite.

Pentru valorificarea superioară a produselor chimice, aplicînd în practică indicațiile tovarășului secretar general Nicolae Ceaușescu, numai prin prelucrări mai avansate în industria firelor și fibrelor sintetice vom obține încă în acest cincinal un important plus de producție, evaluat la o jumătate miliard lei, ceea ce va permite o valorificare mai bună și la export.

Perfecționările tehnologice realizate de institutele și uzinele noastre în procesele catalitice de la fabricarea cauciucului sintetic la Borzești vor duce la dublarea capacității de producție cu o scădere a investiției specifice de 50%, reducerea prețului de cost pe tonă cu 22% și creșterea productivității muncii cu 60%.

* Expunere la Conferința Națională a partidului 19—21, iulie 1972

În 1973 exportul va fi mai mare cu circa 20% față de anul 1972 în timp ce importul va scădea cu 5%. Din producția chimică 25% va fi destinată exportului.

În cursul anului 1973 urmează să fie puse în funcțiune o treime din totalul marilor capacități chimice care se realizează în acest cincinal, peste 110 mari unități. Aceasta cere o pregătire deosebită a execuției lucrărilor de investiții, o organizare riguroasă a punerilor în funcțiune.

În raportul prezentat la Conferința Națională de tovarășul secretar general Nicolae Ceaușescu se analizează pe larg problema continuării acțiunii de perfecționare și organizare a conducerii economiei și întregii vieți sociale. Ministerul Industriei Chimice a aplicat măsurile stabilite la Conferința Națională din decembrie 1967, organizînd toate unitățile economice în centrale și grupuri industriale, integrate pe structura celei mai reprezentative întreprinderi, capabilă să asigure condițiile unei bune conduceri a întregii activități tehnice și economice din unitățile subordonate.

S-a organizat coordonarea de ansamblu a cercetării prin înființarea Institutului central de cercetări chimice, condus de un consiliu științific, căruia îi sînt subordonate comisiile de specialitate, care grupează pe profil tehnologic toate activitățile din chimie. În acest fel se asigură o coordonare unitară și eficientă a eforturilor de cercetare, precum și concentrarea acestora spre tehnologiile ce condiționează realizarea obiectivelor stabilite prin planul cincinal.

Prin instituționalizarea principiilor conducerii colective în activitatea economică s-a realizat în unitățile industriale o conducere competentă, în măsură să asigure o activitate eficientă și de răspundere.

Comitetele și consiliile oamenilor muncii din centrale și întreprinderi, adunările generale ale oamenilor muncii, reflectă aplicarea în domeniul economiei a principiilor democrației socialiste, asigură participarea efectivă a clasei muncitoare la conducerea și organizarea producției, atrage în mod activ pe cei mai buni specialiști în conducerea tehnică și economică a industriei.

Exprim adeziunea deplină la măsurile de perfecționare prezentate în Raportul tovarășului Nicolae Ceaușescu, avînd certitudinea că acestea vor contribui la îmbunătățirea activității și simplificarea relațiilor dintre întreprinderi, centrale și ministere.

În cinstea Conferinței Naționale s-a desfășurat în ultimele luni în toate unitățile industriei chimice o largă activitate pentru stabilirea măsurilor în vederea realizării cincinalului înainte de termen.

În acest scop s-au constituit colective pentru toate uzinele care vor examina și lua măsuri pentru folosirea la maximum a capacităților de producție și a spațiilor existente la toate instalațiile chimice. Este suficient un exemplu pentru a imagina volumul rezervelor din sectorul de anvelope și articole tehnice din cauciuc, unde se vor monta utilaje în spațiile existente, obținîndu-se o producție suplimentară de circa 360 mil. lei.

O rezervă importantă a realizării cincinalului înainte de termen o constituie scurtarea perioadei de execuție a investițiilor și a termenelor de punere în funcțiune ale noilor instalații chimice. În acest sens colectivele de la Uzinele de sodă Govora și șantierul de construcție au stabilit o reducere cu trei luni de zile a punerii în funcțiune a instalației de produse sodice. Se iau măsuri în vederea reducerii intrărilor în funcțiune îndeosebi a instalațiilor care vor produce îngrășăminte chimice și pesticide, fire și fibre chimice, materiale plastice, precum și realizarea mai devreme a parametrilor proiectați la noile instalații.

Se va urmări perfecționarea tehnologiilor de fabricație, elaborarea de noi tehnologii, de noi produse chimice, reducerea consumurilor specifice, a cheltuielilor materiale de producție, eliminarea locurilor înguste din instalații, perfecționarea fluxurilor tehnologice. Se vor identifica mijloacele pentru creșterea productivității muncii.

S-au stabilit măsuri pentru înlăturarea cauzelor care ar putea genera oprirea neplanificată, accidentală, a utilajelor și instalațiilor, precum și scurtarea perioadelor de revizie și reparații printr-o mai bună pregătire a acestora și organizarea execuției lor de calitate superioară.

Eficiența fondurilor fixe care se realizează în cursul anului 1972 reflectă posibilitățile pentru a obține în anii următori importante valori materiale suplimentare prin creșterea gradului de prelucrare a produselor chimice. Astfel, pentru materiile prime chimice eficiența este între 500 pînă la 800 lei producție pe mia de lei fonduri fixe; la materiale sintetice aceasta crește între 1500 și 1800 lei, iar la produsele prelucrate (mase plastice, medicamente, cosmetice și altele) între 4000 și 5000 lei producție pe mia de lei fonduri fixe. Aceasta arată importanța dirijării eforturilor spre o prelucrare mai avansată. În acest domeniu s-au elaborat proiecte care urmează să fie realizate în următorii ani încît în acest cincinal să se poată realiza o valorificare mai ridicată a producției chimice.

Sîntem convinși că lucrările Conferinței Naționale a partidului, hotărîrile sale, vor fi un sprijin de mare valoare în mobilizarea colectivelor de oameni ai muncii din industria chimică, în realizarea sarcinilor de perfecționare a activității tehnice și economice, de ridicare a eficienței la nivelul cel mai înalt, ceea ce va însemna o contribuție de seamă a chimiștilor la dezvoltarea multilaterală, materială și spirituală a societății socialiste din țara noastră.

Mă declar de acord cu Raportul prezentat în fața Conferinței Naționale de tovarășul Nicolae Ceaușescu, avînd deplina convingere că acesta va constitui un prețios ghid în practica și teoria partidului nostru.

□ □ □

D. I. Dimitrov, V. Z. Anghelov şi A. T. Badev

STUDIUL OXIDĂRII METILOLEATULUI ÎN CONDIŢII BLÎNDE, ÎN PREZENŢA TRI-N-PROPILBORATULUI

Prin oxidarea metiloleatului în fază lichidă, în prezenţa adaosurilor cu bor, se obţine oxidatul, îmbogăţit cu grupări hidroxilice [1]. Topitura alcalină a unor astfel de produse prezintă interes atît sub aspect tehnologic, cît şi din punctul de vedere al pătrunderii mult mai profunde în fluxul şi esenţa proceselor de oxidare, care au avut deja loc.

La efectuarea cercetării s-a pornit de la metiloleatul sintetizat şi bine purificat (impurităţi — 0,4% gr. metilstearat).

În conformitate cu planul de studiu descris în alte lucrări ale autorilor [1—3], iniţial s-au efectuat cercetări pentru a se stabili eficienţa catalitică a unor esteri borici, potriviţi pentru efectuarea lucrării, şi anume: trietilborat (EB), tri-*n*-propilborat (PB), triizopropilborat (iPB), tri-*n*-butilborat (BB) şi triizobutilborat (iBB), în următoarele condiţii de desfăşurare a procesului de oxidare:

1) temperatură — 110°C;
2) consum de oxidant (aer) — 300 l|kg|h;
3) durata oxidării — 9 ore.

Lucrul cel mai important a fost stabilirea esterilor care contribuie la obţinerea unui randament maxim al compuşilor hidroxilici şi precizarea cantităţii de esteri borici, care trebuie introduşi în zona de reacţie. Din acest motiv, numai cantitatea introdusă de tri-*n*-propilborat s-a variat de la 1 pînă la 10% gr. în raport cu acidul boric (fig. 1). În urma analizei procesului de variaţie a cifrei hidroxilice, s-a constatat că la o cantitate mai mare de 5% gr. ester, în raport cu acidul boric, nu se realizează o creştere în continuare a conţinutului de grupări hidroxilice.

Valoarea maximă a cifrei hidroxilice este de 86,9 (mg KOH|g). În afară de aceasta, la o astfel de concentraţie se atinge valoarea maximă a selectivităţii faţă de compuşii hidroxilaţi:

$$S_A = \frac{Gci + \Delta Eci}{P}$$

în care:

$P = Gci + Kci + Kbci + Eci$ este cifră totală;
Gci — cifră hidroxilică;
Kci — indice de aciditate;
$Kbci$ — cifră carbonilică;
ΔEci — variaţia indicelui de esterificare

valoarea respectivă $S_A = 0{,}605$.

* Institut Promîşlenoi Himii i Netalurghii — Sofia.

Iată de ce autorii au efectuat următoarele experienţe prin introducerea esterului boric respectiv în reactorul de oxidare, în cantitate echivalentă, 5% gr. în raport cu acidul boric.

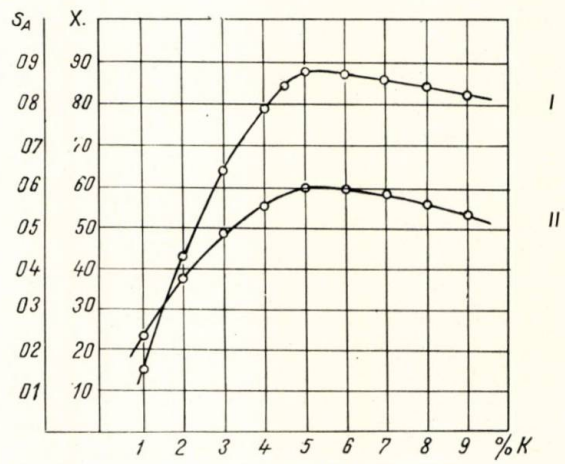


Fig. 1:

I — variaţia cifrei hidroxilice (X) cu cantitatea de ester boric, în %, în raport cu acidul boric (K); *II* — variaţia selectivităţii de formare a compuşilor hidroxi (S_A) cu cantitatea de ester boric (K), în %, în raport cu acidul boric;

$Gci_{max} = 86{,}9$ (mg KOH/g); $S_A = 0{,}605$.

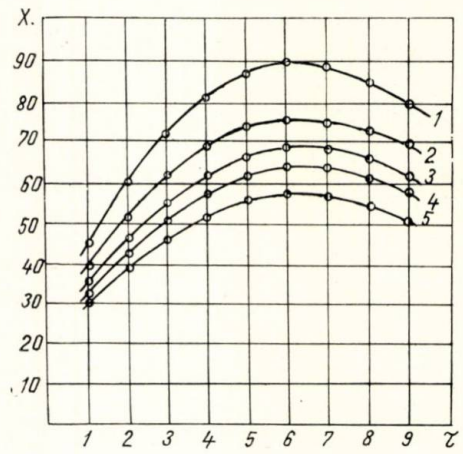


Fig. 2. Variaţia cifrei hidroxilice (X), mg KOH/g, în funcţie de durată (τ — h), cu diferiţi esteri borici:

1 — catalizator — tri—*n*-propilborat; *2* — catalizator — tri—*n*-butilborat; *3* — catalizator —tri-*i*-propilborat; *4* — catalizator—tri-*i*-butilborat; *5* — catalizator — trietilborat.

Tabela 1

ANALIZA FUNCȚIONALĂ A PROBELOR DE OXIDAT

Indicele	% oxigen legat *								
Proba	A	B	C	D	E	F	Total	P_4^{20}	d_4^{20}
1	0,256	0,285	1,484	0,228	0,175	0,640	3,066	1,4572	0,9022
2	0,426	0,390	1,920	0,456	0,831	1,380	5,403	1,4586	0,9184
3	0,455	0,494	2,200	0,570	1,083	2,180	6,982	1,4591	0,9432
4	0,679	0,633	2,480	0,912	0,914	2,030	8,648	1,4599	0,9622

A — în acid; B — în grupe carbonilice; C — în grupe hidroxilice; D — în esteri; E — în oxizi; F — oxigen legat peroxidic.

Paralel, prin determinarea funcției „cifră hidroxilică-timp", a fost rezolvată și problema duratei maxime a procesului (fig. 2). Aproape pentru toți boratii s-a stabilit că aceasta variază în jurul a 6 ore.

Totodată, în ordinea eficienței, esterii cercetați prezintă următoarea succesivitate: PB, BB, iPB, iBB și EB.

Acestea și toate rezultatele obținute pînă în prezent au dovedit că pentru obținerea unei anumite cantități de oxidat, necesar pentru cercetările ulterioare, procesul de oxidare trebuie să decurgă într-un interval de 6 ore la introducerea unei cantități de 5% gr. tri-*n*-propilboratului, în raport cu acidul boric.

În tabela 1 este redată analiza funcțională a probelor de oxidat, preluate respectiv în minutele 90, 180, 270 și 360 de la începerea purjării, iar în tabela 2 — bilanțul de materiale al procesului.

Tabela 2

BILANȚUL DE MATERIALE AL OXIDĂRII METILOLEATULUI LA O TEMPERATURĂ DE 110°C, CONSUM DE OXIDANT (AER) DE 300 l/KG/H ȘI DURATĂ DE PURJARE 6 ore

Luat în lucru	g	Obținut	g
1. Metiloleat	100,0	1. Oxidat	104,0
2. Tri-*n*-propilborat	15,7	2. Condensat în dispozitiv de captare	19,2
		3. Produse absorbite cu alcalii	1,6
Total	115,7	Total	124,8
Pierderi	9,1		9,1

Produsul captat cu ajutorul dispozitivului de captare Dean-Stark, după îndepărtarea apei de reacție, se caracterizează prin următoarele date:

$$d_4^{20} = 0{,}8723$$

$$n_D^{20} = 1{,}3824$$

alcooli ..... 37,1% mol.
acizi ..... 30,1% mol.
compuși carbonilici ..... 16,1% mol.
esteri ..... 18,7% mol.

După hidroliza oxidatului, obținut la o temperatură de 95—98°C, și îndepărtarea acidului boric, produsul obținut, bine uscat, a fost supus unor extracții repetate cu alcool metilic [4]. Apoi, s-a efectuat analiza extractului și a rafinatului (tabela 3). După aceea, s-a aplicat metoda modificată a lui F a r y o n [5], comodă pentru cercetarea produselor de acest gen, dar care, din păcate, nu determină în întregime oxiacizii (tabela 3). Diferența pregnantă în solubilitatea în metanol a celor două fracțiuni care sînt foarte apropiate, după conținutul de grupe hidroxilice și alte grupe funcționale cu oxigen, se poate explica prin diferențele însemnate în greutatea lor moleculară, confirmată prin valorile d_4^{20} și n_D^{20} și, de asemenea, prin viscozitatea ridicată a părții insolubile.

Pentru determinarea polimerilor, care se presupune că se formează în timpul procesului de oxidare, proba cu oxidatul hidrolizat se dizolvă într-o anumită cantitate de alcool *n*-propilic absolut și se amestecă pînă la repartizarea uniformă în solvent. Lichidul opalescent se decantează, formînd două straturi. Din stratul inferior s-au separat 47% gr., adică atît cît constituie partea insolubilă în metanol. Aceste două

Tabela 3

CARACTERISTICILE METILOLEATULUI OXIDAT ȘI ALE PRODUSELOR EXTRASE CU METANOL ȘI APLICAREA ULTERIOARĂ A METODEI FARYON

Produse	%	*Kci*	*Kbci*	*Gci*	*Eci*	*Ici**	n_D^{20}	d_4^{20}
1. Oxidat	100	11,9	22,2	86,9	186,0	56,0	1,4599	0,9622
2. Partea insolubilă în metanol	48,0	9,2	19,8	80,2	178,0	39,0	1,4603	0,9641
3. Partea solubilă în metanol	52,0	15,2	23,6	93,1	193,0	71,0	1,4538	0,9602
4. Oxiacizi din partea insolubilă	16,4	199,0	25,3	178,3	23,2	36,2	1,4621	0,9583
5. Acizi din partea insolubilă	31,6	206,2	0,0	23,6	11,6	83,2	1,4578	0,9691
6. Oxiacizi din partea solubilă	23,8	200,4	29,1	183,6	9,8	65,3	1,4592	0,9591
7. Acizi din partea solubilă	27,1	208,1	0,0	28,6	7,3	84,1	1,4572	0,9663
8. Pierderi în urma aplicării metodei Faryon	1,1	—	—	—	—	—	—	—

* *Ici* — cifra de iod.

Tabela 4

COMPOZIȚIA PRODUȘILOR REZULTAȚI PRIN TOPITURA ALCALINĂ DIN 100 g A PĂRȚII SOLUBILE ÎN METANOL A METILOLEATULUI OXIDAT

Produs	% gr.
1. Acizi monocarboxilici:	
— 1.1. Heptilic (C_7)	0,6
— 1.2. Caprilic (C_8)	3,1
— 1.3. Pelargonic (C_9)	1,7
2. Acizi dicarboxilici	
— 2.1. Suberic (C_8)	3,4
— 2.2. Acelaic (C_9)	16,2
— 2.3. Sebacic (C_{10})	3,0
3. Acizi superiori	
— 3.1. Palmitic (C_{16})	46,5
4. Alcooli și cetone:	
— 4.1. Octanol-1	8,1
— 4.2. Octanol-2	5,6
— 4.3. Izooctanol	0,6
— 4.4. Octanol-2	0,3

părți au, de asemenea, și valorile indicilor grupelor funcționale corespunzătoare apropiate.

În continuare, extractul a fost supus unei descompuneri alcaline la o temperatură de 320—350°C. Pentru efectuarea experiențelor s-a folosit un reactor discontinuu cu o capacitate de 1,5 l confecționat din oțel aliat superior (X18H10T). Raportul dintre reactanți, și anume: KOH: NaOH: produs solubil în alcool: H_2O: sulfat de cadmiu = 0,17: 0,20: 1,0: 1,00: 0,01 corespunde datelor indicate în literatura de specialitate [6, 7, 10]. Singura neconcordanță a fost mărirea cantității de clorură de sodiu utilizată ca despumant de la 5 la 8 g, care asigură desfășurarea normală a procesului.

Amestecurile obținute din acizii mono- și dicarboxilici au fost transformate în esterii respectivi, metilici și dimetilici [8]. Separarea acestora din urmă se efectuează prin metoda cromatografică în fază gazoasă în următoarele condiții:

t = 182°C;
faza — silicon, depus pe cromosorb;
gaz purtător — azotul;
viteza gazului purtător — 50 ml/min;
viteza hîrtiei de înregistrare — 10 mm/min.

Caracteristicile calitative și cantitative ale acizilor mono- și dicarbonici sînt redate în tabela 4.

Pentru analiza cromatografică de gaze a amestecului de alcooli și cetone s-a folosit în calitate de fază apiezonul L, la o temperatură de 160°C, gaz purtător — azotul, la viteza gazului purtător de 60 ml|min și la viteza hîrtiei de înregistrare de 20 mm|min (tabela 4).

Pe baza rezultatelor obținute se pot trage următoarele concluzii:

a) atît la descompunerea uleiului de floarea-soarelui oxidat în prezența adaosurilor cu bor, cît și în lucrarea de față, s-a demonstrat obținerea cantității corespunzătoare (5,4% gr.) de acizi monocarboxilici, care, desigur, au o altă compoziție calitativă: predomină acizii caprilic și pelargonic;

b) compararea cantităților de acizi mono- și dicarboxilici obținute, a alcoolilor și cetonelor este în favoarea acizilor dicarboxilici, ce apropie acest produs, într-o oarecare măsură, de uleiul de ricin;

c) în amestecul alcool și cetone lipsesc compușii, al căror număr de atomi de carbon este mai mare sau mai mic decît 8. În acest amestec predomină octanolul-1 și octanolul-2. S-a găsit și o cantitate mică de izooctanol. Este neașteptat de mică cantitatea (0,3% gr.) de octanonă-2, din cauza condițiilor de reacție relativ severe;

d) acizii grași superiori separați sînt în întregime formați din acid palmitic, aceasta este o demonstrare elocventă a desfășurării la descompunerea alcalină a transformării Warrentrappow;

e) în compoziția acizilor dicarboxilici predomină acidul acelaic (16,2% gr.), întrucît oxidatul inițial are un indice de aciditate de ordinul a 32 (mg KOH/g); se poate aștepta ca derivatul dehidroxi, după hidroliză în apă fierbinte, să fie complet extras cu metanol, determinînd un conținut ridicat în acid acelaic [9];

f) în afară de obținerea acidului acelaic, oleatul cu două grupări hidroxilice introduse determină și obținerea acizilor monocarboxilici (C_7, C_8 și C_9) și dicarboxilici (C_7) [10];

g) la oxidarea metiloleatului în fază lichidă, în prezența tri-*n*-propilboratului, cu o probabilitate destul de mare, se poate admite că se formează și o cantitate oarecare a derivatului trihidrooxi-9,10,12, a cărui descompunere alcalină este legată de obținerea acizilor monocarboxilici (C_7, C_8, C_9) și dicarboxilici (C_8 și C_9) și ca produs neutru octanol-1 și puțin octanol-2 [6, 9, 10].

Datele experimentale analizate demonstrează că sub acțiunea esterului boric oxigenul atacă metiloleatul în zona dublei legături și, cu prioritate, la grupa metilenică.

Referitor la compușii obținuți prin descompunerea alcalină majoritatea acestora prezintă interes pentru o serie de tehnologii chimice.

Concluzii

1. S-a efectuat oxidarea metiloleatului în faza lichidă (impurități 0,4% gr.) cu aer, la o temperatură de 110°C, consum de oxidant 300 l|kg|h, în prezența adaosurilor cu bor.

2. S-a precizat că esterul boric trebuie introdus în zona de reacție într-o cantitate echivalentă cu 5% gr. acid boric.

3. În aceste condiții, a fost studiată eficiența catalitică a următorilor esteri borici EB, iPB, PB, IBB și BB, pentru formarea, în special, a derivaților hidrooxi. S-a stabilit că aceasta scade în ordinea: PB, BB, iPB, iBB și EB. În cazul tuturor boraților, durata maximă a procesului de oxidare, legată de

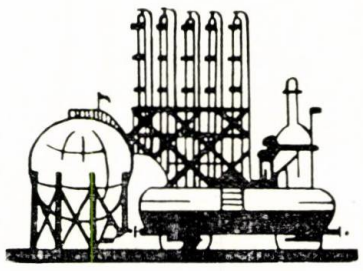
randamentul maxim al grupelor hidroxi, variază în jur de 6 ore.

4. Oxidatul obţinut prin adăugarea tri-*n*-propilboratului se separă prin extracţie în metanol în două fracţiuni. S-a stabilit că partea insolubilă conţine polimerii formaţi în timpul oxidării.

5. Numai extractul în mediul inert al aburului supraîncălzit la o temperatură de 420—350°C a fost supus descompunerii alcaline. Prin metoda cromatografiei de gaze s-au identificat produsele obţinute. S-au formulat unele presupuneri referitoare la desfăşurarea posibilă a procesului de oxidare în prezenţa esterului boric.

Bibliografie

1. Dimitrov, D. I., Anghelov, V. Z. şi Boneva, V. M În: Chim. Ind., sub tipar.
2. Dimitrov, D. I., Ştefanova, D. A. şi Anghelov, V. Z. Certificat de autor nr. 11990, 1966.
3. Dimitrov, D. I., Ştefanova, A. D. şi Anghelov, V. Z. În: Chim. Ind. nr. 3, 1968, p. 113.
4. Rapaport, I. V., Jarova, E. J., Belizareva, N. I., Greazbova, N. P., Gubenko, I. V. şi Moşkin, P. A. În: Chimia şi tehnologia combustibililor si uleiurilor, nr. 12, 1968, p. 18.
5. Rjehin, V. V. şi Pogankina, N. I. În: Industria uleiurilor, nr. 10, 1958, p. 6.
6. * * * Brevet RSR nr. 41410.
7. Dimitrov, D. I., Stanev, S. I., Denev, M. P. şi Rakşieva, N. R. În: Chim. Ind. nr. 2, 1968, p. 56.
8. Dytam, A. şi Weeton, B. C. În: Tetrahedron, **19**, 1960, p. 346.
9. Ragyszinski, I. În: I. Gas. Chromatography, **19**, 1962, p. 131.
10. Kadesc, A. şi Amer, I. În: Oil Chemist, Soc., **31**, nr. 1, 1954, p. 568.



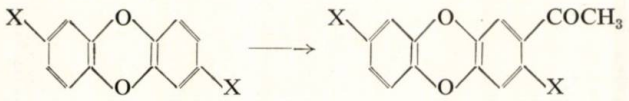
G. Vasiliu şi I. Baciu

ACETILAREA UNOR 2,7-DIHALOGENO-DIBENZ-*p*-DIOXINI

Dibenz-*p*-dioxinul se acetilează cu destulă uşurinţă, conducînd, în funcţie de raportul molar al reactanţilor, la un derivat 2-monoacetilat [1] sau 2,7-diacetilat [2]. Ca toate reacţiile de substituţie electrofilă din această clasă, acetilarea are, deci, loc în poziţia para, faţă de oxigenul din heterociclu. Orientarea substituţiei în cazul diacetilării unor dibenz-*p*-dioxini disubstituiţi depinde, însă, de natura şi de poziţia acestor substituenţi. Astfel, în cazul 2,7-dimetildibenz-*p*-dioxinului, grupările acetil intră în poziţiile 3 şi 8, deci tot în para faţă de oxigenul din heterociclu [2], în timp ce în cazul 1,6-dimetoxidibenz-*p*-dioxinului poziţiile ocupate de grupările acetil sînt 4 şi 9, deci în orto faţă de oxigenul heterociclic [3], ceea ce denotă că, în ultimul caz, conform aşteptărilor, rolul determinant în orientarea substituţiei îl are gruparea metoxi.

În această lucrare s-a urmărit, pe de o parte, să se precizeze poziţia în care intră gruparea acetil în cazul unor 2,7-dihalogenodibenz-*p*-dioxini, extinzînd în acest fel reacţiile de substituţie electrofilă din această clasă, iar pe de altă parte, să obţinem derivaţii monoacetilaţi corespunzători care să constituie substanţe de plecare importante în sinteze de produşi ce ar putea să prezinte interes din punct de vedere teoretic şi practic.

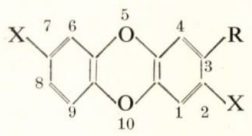
Astfel, prin tratarea 2,7-difluor-, 2,7-diclor-, şi 2,7-dibromdibenz-*p*-dioxinului cu clorură de acetil în prezenţă de clorură de aluminiu anhidră, în mediu de sulfură de carbon, se obţin 3-monoacetilderivaţii corespunzători (II):



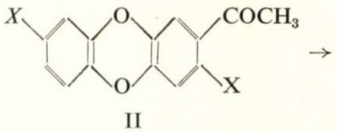
I II (X = F, Cl, Br)

Stabilirea poziţiei în care a avut loc substituţia cu gruparea acetil, s-a făcut pe baza spectrelor I.R. şi a datelor din literatură referitoare la reacţia de acetilare a dibenz-*p*-dioxinului şi a derivaţilor săi [1, 2].

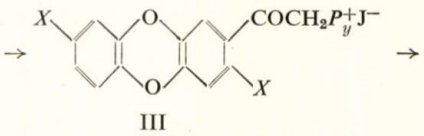
Din analiza benzilor din spectrele I.R., corespunzătoare vibraţiilor de deformaţie în afara planului, a legăturilor C — H din nucleul 2,7-dihalogenodibenz-*p*-dioxinilor şi a produşilor lor monoacetilaţi, corelate cu datele comunicate de Gilman şi Dietrich [4] pentru derivaţii 2,3,7-trialchilaţi ai dibenz-*p*-dioxinului, s-a tras concluzia că gruparea acetil se substituie în poziţia 3. Spectrele I.R. ale 3-acetil-2,7-dihalogenoderivaţilor prezintă o bandă intensă la 860—865 cm^{-1}, atribuită vibraţiei de deformaţie în afara planului, a perechii de 2 H vecini din poziţiile 8 şi 9, ceea ce corespunde unei trisubstituţii în poziţiile 2, 3 şi 7:



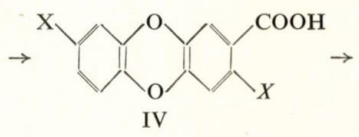
Este cunoscut faptul că o serie de derivaţi carboxilici heteroaromatici prezintă o importanţă deosebită din punct de vedere practic şi teoretic. În literatura de specialitate se evidenţiază, de asemenea, activitatea fiziologică pe care o prezintă unii derivaţi halogenaţi ai dibenz-*p*-dioxinului [5, 6, 7]. Din aceste motive, ni s-a părut interesant să sintetizăm acizii 2,7-dihalogenodibenz-*p*-dioxin-3-carboxilici (IV), prin transformarea grupării acetil în funcţiunea carboxil, în urma aplicării reacţiei King:



II



III



IV

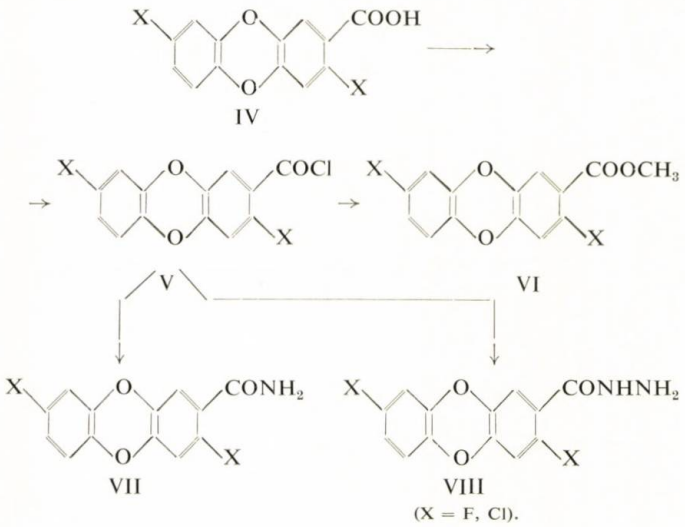
(X = F, Cl Br)

($P_y = C_5H_5N$)

Spectrele I.R. ale acizilor carboxilici sintetizaţi prezintă, de asemenea, o bandă intensă la 855—865 cm^{-1}, corespunzătoare 2,3,7-trisubstituţiei.

Prin tratarea acizilor 2,7-difluor- şi 2,7-diclordibenz-*p*-dioxin-3-carboxilici cu clorură de tionil, în mediu de benzen anhidru, s-au obţinut clorurile acide corespunzătoare (V), care au fost apoi transformate în esterii metilici (VI), amidele (VII) şi hidrazidele

(VIII). Spectrele I.R. ale acestor derivaţi confirmă structura lor:



Constantele fizice şi rezultatele analizei elementare sînt trecute în tabela 1.

În concluzie, în această lucrare se prezintă extinderea reacţiilor de substituţie electrofilă (acetilare) asupra unor 2,7-dihalogenodibenz-*p*-dioxini şi sintezele unui număr de 17 noi derivaţi din clasa dibenz-*p*-dioxinului.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea 2,7-difluordibenz-*p*-dioxinului

A fost realizată după datele din literatură [8].

2,7-Diclordibenz-p-dioxinul a fost obţinut prin condensarea 2,5-diclorfenolului în prezenţă de carbonat de potasiu şi cupru-bronz, p.t. = 207°C (literatură 207°C [5, 9], 195—197°C [10].

2,7-*Dibromdibenz-p-dioxinul* a fost preparat după indicaţiile din literatură [10].

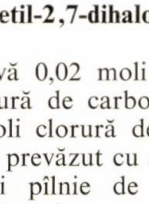
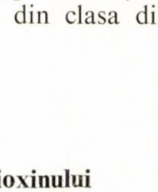
Sinteza 3-acetil-2,7-dihalogendibenz-*p*-dioxinilor(II)

Se dizolvă 0,02 moli 2,7-dihalogenderivat (I) în 300 ml sulfură de carbon şi se introduc, împreună cu 0,025 moli clorură de aluminiu anhidră, într-un balon de 1 l prevăzut cu agitator mecanic, refrigerent ascendent şi pîlnie de picurare. La temperatura camerei, sub agitare energică, se picură timp de 20—30 min 0,02 moli clorură de acetil proaspăt distilată. După terminarea adăugării clorurii de acetil, se încălzeşte la reflux, pe baie de apă, încă 2 ore (în timpul reacţiei se observă degajare de HCl gazos). Produsul de reacţie se tratează cu 75 ml HCl 10%. Se formează o cantitate mică de precipitat alb, care se filtrează, iar apoi se separă stratul de sulfură de carbon de cel apos. După concentrarea soluţiei de sulfură de carbon la 1/3 din volumul iniţial, se obţine, de asemenea, un produs alb, care se filtrează. Se reunesc cele două produse solide şi se recristalizează din alcool etilic.

Acetilderivaţii dau o coloraţie roşie cu acidul sulfuric concentrat.

Tabela 1

Formulă generală	Temperatura de topire, °C			Randament, %			Spectru I.R., cm^{-1}			Analiză elementară					
										A		B		C	
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	calc. %	găsit %	calc. %	găsit %	calc. %	găsit %
R—$COCH_3$	178—180	149—150	179—81	26	32	21	νC=O 1705	νC=O 1685	νC=O 1700	C = 63,31 H; 4,17	C; 63,38 H; 3,95	C; 56,94 H; 2,71	C; 57,22 H; 3,03	C; 43,42 H; 2,93	C; 43,61 H; 3,07
R—$COCH_2P_\gamma^+J^-$	230—31	229—30	192—93	59	48	34	—	—	—	N; 2,99	N; 3,23	N; 2,80	N; 2,96	N; 2,40	N; 2,54
R—COOH	251—53	272—73	254—55	63	66	58	νC=O(acid) 1715	νC=O (acid) 1710	νC=O(acid) 1710	C; 58,53 H; 3,35	C; 58,22 H; 3,61	C; 52,52 H; 3,02	C; 52,81 H; 2,94	C; 40,41 H; 2,33	C; 40,52 H; 2,73
R—COCl	128—29	158—59	—	78	71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R—$COOCH_3$	170—72	162—63	—	83	78	—	C=O (ester) 1740	C=O (ester) 1720	—	—	—	—	—	—	—
R—$CONH_2$	260—61	284—86	—	73	82	—	νC=O (amidă) 1680	νC=O(amidă) 1690	—	N; 5,25	N; 5,44	N; 4,73	N; 4,89	—	—
R—$CONHNH_2$	269—71	278—80	—	81	74	—	νC=O(hidrazidă) 1650	νC=O(hidrazidă) 1660	—	N; 9,93	N; 10,08	N; 9,00	N; 9,22	—	—

A : R =  ; B : R =  ; C : R =

Sinteza iodurilor de piridiniu (III)

Într-un balon de 50 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc 0,01 moli acetilderivat (II), 0,01 moli iod şi 30 ml piridină anhidră. Se încălzeşte la reflux slab timp de 3 ore, agitînd ocazional.

Se răceşte şi se filtrează pe pîlnia Buchner. Se spală cu puţină piridină pe filtru. Se recristalizează din benzen-alcool etilic.

Sinteza acizilor 2,7-dihalogenodibenz-*p*-dioxin-3-carboxilici (IV)

Se încălzesc, timp de 2,5 ore pe baie de apă, 0,005 moli iodură de piridiniu (III) într-o soluţie formată din 1,8 g NaOH şi 50 ml apă. Produsul de hidroliză se răceşte, se acidulează cu HCl (1 : 1) şi se filtrează la trompă. Acidul rezultat se recristalizează din acid acetic-apă (3:1). Cu acid azotic concentrat — acid sulfuric concentrat, acizii (IV) dau o colorație albastră intensă.

Sinteza clorurilor acide (V)

Se suspendă în 50 ml benzen anhidru 1 g acid (IV) şi se adaugă 1 ml clorură de tionil. Se încălzeşte pe baie de apă la reflux timp de 3 ore. Se îndepărtează benzenul în vid şi reziduul se recristalizează din benzină de extracţie.

Sinteza esterilor metilici ai acizilor 2,7-dihalogenodibenz-*p*-dioxin-3-carboxilici (VI)

Prin încălzirea moderată a 0,2 g clorură acidă (V) în 20 ml alcool metilic absolut, se obţin esterii metilici corespunzători, care se recristalizează din alcool metilic.

Sinteza amidelor acizilor 2,7-dihalogenodibenz-*p*-dioxin 3-carboxilici (VII)

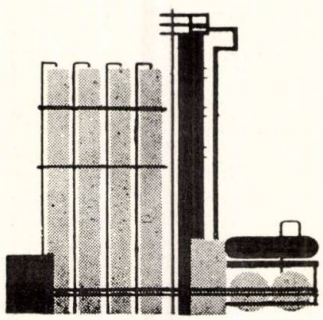
Se tratează 0,2 g clorură acidă (V) cu 20 ml soluţie concentrată de amoniac, la temperatura camerei, timp de 10 ore. Se filtrează produsul de reacţie şi se recristalizează din benzen-alcool etilic.

Sinteza hidrazidelor acizilor 2,7-dihalogenodibenz-*p*-dioxin-3-carboxilici (VIII)

Se introduc 0,2 g clorură acidă (V) în 5 ml hidrat de hidrazină 100% şi se lasă la temperatura camerei 10 ore. Se filtrează şi se recristalizează din alcool etilic.

Bibliografie

1. Vasiliu, G. şi Baciu, I. În: Rev. Chimie, **19**, 1968, p. 706–708.
2. Tomita, M. În: J. Pharm. Soc. Japan, **54**, 1934, p. 891–7; Chem. Abstr. **31**, 1937, p. 103.
3. Tomita, M. şi Yagi, J. În: Yakugaku Zasshi **78**, 1958, p. 581–584; Chem. Abstr. **52**, 18421, 1958.
4. Gilman, H. şi Dietrich, J. J. În: J. Org. Chem. **22**, 1957, p. 1 403 – 1 406.
5. Julia, M. şi Baillarge, M. În: Bull. Soc. Chim. France **1953**, p. 644–647.
6. Sandermann, W., Stockmann, H. şi Casten, R. În: Chem. Ber. **90**, 1957, p. 690–692.
7. Higginbotham, G. R., Huang, A., Firestone, D., Verrett, J., Ress, J. şi Campbell, A. D. În: Nature, **1968**, p. 702–3.
8. Baciu, I. şi Penciu, A. În: Rev. Chimie, **20**, 1969, p. 305.
9. Ueo, S. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **16**, 1941, p. 177–79; Chem. Abstr. **35**, 7964, 1941.
10. Tomita, M., Ueda, Sh. şi Narisada, M. În: Yakugaku Zasshi **79**, 1959, p. 186–92; Chem. Abstr. **53**, 13152, 1959.



Reuniunea pentru Identificarea și Dezvoltarea Industriilor de îngrășăminte și pesticide în țările în curs de dezvoltare, organizată de Centrul Comun ONUDI — România, București 10—14 iulie 1972

Reuniunea pentru identificarea și dezvoltarea industriilor de îngrășăminte și pesticide în țările în curs de dezvoltare din Europa a constituit a doua manifestare, prima fiind consacrată Transferului de tehnologii pentru producerea și utilizarea catalizatorilor, organizată de Organizația Națiunilor Unite pentru Dezvoltarea Industrială (ONUDI) împreună cu Centrul Comun ONUDI România pentru cooperare internațională în domeniul industriilor chimice și petrochimice pentru țările în curs de dezvoltare.

Scopul principal al acestei reuniuni a fost analiza problemelor pe care le ridică consumul și producția de îngrășăminte chimice și pesticide în unele țări în curs de dezvoltare din Europa, respectiv în Albania, Bulgaria, Cehoslovacia, Cipru, Grecia, Jugoslavia, Malta, Polonia, România, Spania, Turcia și Ungaria.

Dezvoltarea cu totul deosebită a industriei de îngrășăminte din România, caracterizată în literatura de specialitate ca una dintre cele mai semnificative din lume, justifică pe deplin alegerea României ca loc de dezbatere a problemelor privind îngrășămintele chimice și pesticidele. Lucrările au fost prezidate de dr. ing. C. Hera, director științific la Institutul de cercetări pentru cereale și plante tehnice — Fundulea și ing. A. Constantinescu, conferențiar la Institutul Politehnic — București și director tehnic în Ministerul Industriei Chimice; din partea secretariatului ONUDI au participat C. Keleti și K. Szabo. Au fost prezenți delegați din Anglia, Bulgaria, Cipru, Italia, Jugoslavia, Malta, Polonia, România, S.U.A., Turcia, Ungaria, precum și reprezentanți ai organizației Națiunilor Unite pentru Dezvoltarea Industrială (ONUDI) și Organizației Națiunilor Unite pentru Alimentație și Agricultură (F A O).

Lucrările au fost prezentate în ordinea celor două teme principale: în primul rînd, referatele privind îngrășămintele chimice, și apoi cele referitoare la pesticide.

Cuvîntul de deschidere a lucrărilor, rostit de ing. N. Ionescu, adjunct al Ministrului Industriei Chimice, a fost urmat de mesajul de salut adresat de I. H. Abdel Rahman, director executiv la ONUDI și de expunerea obiectivelor și rezultatelor așteptate de la această reuniune, trecîndu-se apoi la prezentarea referatelor țărilor participante. Referatul de sinteză susținut de reprezentanții României a prezentat situația consumurilor și producția de îngrășăminte chimice, în prezent și în perspectivă, în următoarele țări în curs de dezvoltare din Europa, și anume: Albania, Bulgaria, Cehoslovacia, Cipru, Grecia, Jugoslavia, Malta, Polonia, România, Spania, Turcia și Ungaria. Analiza a urmărit modul în care tendințele cele mai avansate pe plan mondial privind producția și utilizarea îngrășămintelor chimice se reflectă în dezvoltarea specifică fiecărei țări analizate.

Reprezentanții Bulgariei, Ciprului, Jugoslaviei, Maltei, Poloniei, Turciei și Ungariei au prezentat referate privind situația dezvoltării îngrășămintelor chimice în țările respective.

În referatul prezentat de reprezentantul firmei T.V.A. — S.U.A. — „Tendințe în producția de îngrășăminte" s-au examinat tendințele curente în producția de îngrășăminte, rațiunile de dezvoltare ale acestor tendințe și perspectivele de viitor.

Tehnologia de producție și construcția instalațiilor de acid sulfuric în Polonia a fost prezentată în mod detaliat de unul din delegații acestei țări.

În alt referat susținut de reprezentanții României, intitulat „Importanța instalațiilor-pilot pentru dezvoltarea industrială de procese noi", s-a arătat că instalațiile-pilot prezintă importanță economică numai dacă pot fi transpuse la scară industrială, evidențiindu-se totodată faptul că acestea prezintă interes, deoarece permit reducerea perioadei de cercetare și trecerea de la scara de laborator la cea industrială.

În încheierea lucrărilor privind îngrășămintele chimice, s-a prezentat referatul F A O — „Activitățile F A O pentru dezvoltarea și utilizarea îngrășămintelor".

În continuare, s-au prezentat referate privind producerea și utilizarea pesticidelor în Bulgaria, Cipru, Jugoslavia, Malta, Polonia, România, Turcia și Ungaria de către delegați ai țărilor respective.

Importanța pesticidelor granulare a fost tratată într-un referat ținut de reprezentantul Italiei.

Discuțiile ample, care au urmat prezentării referatelor, au permis concretizarea unor concluzii și recomandări privind producția și utilizarea îngrășămintelor și pesticidelor.

Utilizarea și producerea îngrășămintelor concentrate și a unui raport corect între cele patru elemente nutritive de bază — — azot, fosfor, potasiu și sulf — constituie condițiile fundamentale care caracterizează o dezvoltare modernă și rațională a consumului și producției de îngrășăminte. Printre problemele tehnice mai importante privind îngrășămintele chimice, care necesită studii și soluții adecvate, se menționează:

— transportul și distribuția îngrășămintelor în vrac;

— aprovizionarea cu materii prime și produse intermediare;

— utilizarea de materiale de pudrare pentru îngrășămintele granulare în scopul evitării aglomerării;

— valorificarea gipsului;

— evitarea poluării atmosferei și apelor de către industria de îngrășăminte;

— metode efective pentru încorporarea microelementelor în îngrășăminte;

— extinderea utilizării îngrășămintelor lichide;

— standardizarea metodelor analitice pentru controlul îngrășămintelor;

— posibilitatea dezvoltării unor industrii de îngrășăminte în țările în curs de dezvoltare (de exemplu, Cipru).

Pentru soluționarea acestor probleme, s-a recomandat ca ONUDI să întocmească studii și să dea asistență tehnică corespunzătoare.

În același sens, s-a sugerat ca Centrul Comun ONUDI — România să elaboreze studii de fezabilitate și să organizeze asistență tehnică pentru țările care au nevoie de asistență pentru dezvoltarea unei industrii a îngrășămintelor.

Plecînd de la constatarea că publicațiile din domeniul pesticidelor sînt extrem de reduse, s-a recomandat publicarea unui manual de către ONUDI privind Programe în instalații-pilot pentru formularea și producerea pesticidelor în țările în curs de dezvoltare.

De asemenea, s-a recomandat instituirea unui centru de cercetare de către ONUDI, care să deservească țările interesate cu privire la soluționarea problemelor de cercetare, producere și aplicare a pesticidelor.

S-a recunoscut ca necesar să se extindă cooperarea în domeniul pesticidelor între țările dezvoltate și cele în curs de dezvoltare; pentru aceasta, s-a recomandat ca ONUDI să convoace un grup de lucru, cu participarea țărilor deținătoare de industrii de pesticide și a țărilor în curs de dezvoltare, care se preocupă de aceste probleme, pentru a se stabili un mod de lucru eficient, de interes reciproc pentru ambele părți.

Problema evitării poluării se impune și la producerea pesticidelor; ONUDI, în cooperare cu FAO, urmează să promoveze producerea pesticidelor mai puțin persistente și mai puțin toxice.

Datorită faptului că țările în curs de dezvoltare au dificultăți la exportul produselor alimentare datorită restricțiilor privind conținutul rezidual de pesticide, restricții impuse de țările dezvoltate, s-a recomandat ca ONUDI să organizeze școlarizarea personalului țărilor în curs de dezvoltare în controlul și analiza pesticidelor reziduale, astfel încît să se promoveze nu numai exportul produselor alimentare, dar să se protejeze și populația din aceste țări.

S-a sugerat, de asemenea, ca ONUDI să coordoneze și să sistematizeze diferitele standarde de calitate și metodologii de analiză aplicate de FAO și de alte organizații industriale.

Prezentarea succintă a problemelor principale dezbătute demonstrează actualitatea și utilitatea organizării acestei reuniuni consacrate industriei de îngrășăminte chimice și pesticide. Reuniunea a confirmat importanța informării reciproce a consultărilor și schimburilor de păreri. Înființarea Centrului Comun ONUDI-România, care urmează să acționeze ca un organism de elucidare a unor probleme de interes general, atît pentru țările dezvoltate, cît și pentru cele în curs de dezvoltare, precum și de acordare de asistență tehnică țărilor în curs de dezvoltare interesate, se încadrează în politica statului român de promovare largă a raporturilor de colaborare și solidaritate cu toate țările lumii care urmăresc să-și creeze industrii și agriculturi independente.

□ □ □

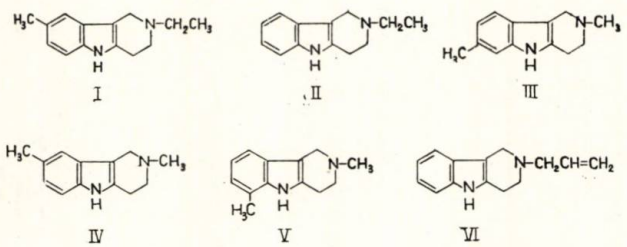
N. Bărbulescu, C. Bornaz, C. Greff şi F. Cocu

STUDIUL RMN AL UNOR DERIVAŢI DE LA 2,3,4,5-TETRAHIDRO-1H-PIRIDO[4,3-b]INDOL

II. Sinteza unor 2,3,4,5-tetrahidro-1H-pirido[4,3-b] indoli-2,2,6,7,8,9-d_6 prin schimb izotopic

Prin condensarea unor γ-piperidone cu diferite arilhidrazine a fost obţinută o serie de derivaţi de la 2,3,4,5-tetrahidro-1H-pirido(4,3-b)indol [1] sau 2,3,4,5-tetrahidro-γ-carboline [2]. Aceşti derivaţi prezintă un interes particular, fiind utilizaţi ca antagonişti ai serotoninei [3].

Studiul RMN al produşilor I — VI în soluţie de $CDCl_3$, DMSO-d_6, DMSO-d_6 + TFA-d_1 şi TFA-d_1*, întreprins în prezenta lucrare, scoate în evidenţă cîteva aspecte remarcabile privind, pe de o parte, conformaţia adoptată de fragmentul saturat al moleculei şi, pe de altă parte, reacţiile de schimb izotopic ce se produc în soluţie de TFA-d_1.



În seria (I) — (VI), partea heteroaromatică a moleculei poate fi asimilată unui nucleu indolic substituit. Protonii aromatici prezintă spectre de tip ABCD pentru compuşii (II) şi (VI) şi spectre de tip ABM sau ABC pentru compuşii (I), (III), (IV) şi (V). Dat fiind că, constantele de cuplare ale protonilor aromatici orto ($J_{orto} \approx 8$Hz) sînt mult mai mari decît cele dintre protonii meta ($J_{meta} \approx 0{,}8$—$3{,}0$ Hz) şi, respectiv, para ($J_{para} \approx 0{,}4$—$1{,}0$ Hz), determinarea poziţiei relative a acestor protoni şi, implicit, a substituentului nu prezintă dificultăţi deosebite.

În tabela 1 sînt prezentate valorile deplasărilor chimice şi ale constantelor de cuplare ale protonilor aromatici. Din datele tabelei se observă că protonii H_6 şi H_9 au deplasări chimice mai mari decît H_7 şi H_8, ceea ce poate fi explicat prin efectul inductiv al atomului de azot din ciclul vecin. Adăugînd TFA-d_1 la soluţiile în DMSO-d_6 ale compuşilor (I) — (VI), se observă o deplasare generală a rezonanţei protonilor aromatici spre cîmp mai scăzut:

$$\Delta\delta = \delta_{\text{DMSO-d}_6 + \text{TFA-d}_1} - \delta_{\text{DMSO-d}_6} \approx 0{,}15 \text{ p.p.m.}$$

Tabela 1

DEPLASĂRILE CHIMICE ALE PROTONILOR AROMATICI ÎN SERIA DERIVAŢILOR 2,3,4,5-TETRAHIDRO-1H-PIRIDO [4, 3-b] INDOLICI

Compusul	p.p.m. H_5	H_7	H_8	H_9	$Ar-CH_3$	Solventul
I	7,11	—	6,83	7,14	2,38	DMSO-d_6
	7,28	—	6,98	7,29	2,40	DMSO-d_6 + TFA-d_1
III	7,18	6,76	—	7,04	2,36	DMSO-d_6
	7,31	6,90	—	7,21	2,41	DMSO-d_6 + TFA-d_1
IV	7,11	—	6,83	7,17	2,36	DMSO-d_6
	7,22	—	6,96	7,28	2,39	DMSO-d_6 + TFA-d_1
V	7,11	6,86	6,86	—	2,43	DMSO-d_6
	7,22	6,97	6,97	—	2,48	DMSO-d_6 + TFA-d_1
VI	7,29	6,96	6,96	7,29	—	DMSO-d_6
	7,43	7,09	7,09	7,43	—	DMSO-d_6 + TFA-d_1

Pe de altă parte, rezonanţa protonului >N—H, situată în domeniul $\delta = 8{,}19$—$8{,}47$ p.p.m. pentru soluţiile în $CDCl_3$, suferă o deplasare paramagnetică apreciabilă pentru soluţiile în DMSO-d_6, fiind situată în domeniul $\delta = 10{,}54$—$10{,}91$ p.p.m. Această deplasare poate fi privită ca o consecinţă a asocierii intermoleculare >N—H... DMSO-d_6.

Prin adăugarea de TFA-d_1 la soluţiile compuşilor (I) — (VI) în DMSO-d_6, semnalul corespunzător acestui proton este deplasat la $\delta = 16{,}03$—$16{,}87$ p.p.m.; în aceste condiţii, paralel cu protonarea atomului de azot aminic, se produce şi schimbul cu deuteriu al protonului H — N_1.

S-a stabilit, de altfel, că schimbul cu deuteriu al atomului de hidrogen H — N_1 are loc chiar şi în mediu neutru, prin simpla evaporare repetată a solu-

* Abrevierile utilizate sînt cele uzuale:
- DMSO-d_6 = hexadeuterodimetilsulfoxid;
- TFA-d_1 = acid trifluoracetic deuterat;
- δ = deplasarea chimică exprimată în p.p.m.;
- J = constanta de cuplare Hz.

țiilor de indol și D_2O în solvenți uzuali [4]. În prezență de acizi [4—8] sau baze [9, 10], are loc schimbul cu deuteriu și al atomilor de hidrogen din alte poziții. Astfel, prin refluxarea unei soluții de indol în D_2O conținînd H_2SO_4 $5 \cdot 10^{-3}$ M, s-a obținut 1,3-dideuteroindolul, care a fost transformat, după aceea, în 3-deuteroindol prin refluxare cu H_2O.

Deuterarea indolului în alte poziții a fost realizată prin reacția de schimb cu D_2O în mediu alcalin, la temperaturi de 300°C sub presiune [10]. Prin această metodă a fost obținut 2,3,4,5,6,7-hexadeuteroindolul, însă conținutul în deuteriu nu depășește 50%. Pe de altă parte, s-a demonstrat că indolul și derivații săi metilați se protonează, de preferință, la C_3 [11, 12]; schimbul de deuteriu observat la C_2 s-a sugerat că ar decurge printr-o protonare competitivă a bazei libere.

Pentru a urmări consecințele acestor fenomene în cazul compușilor (I) — (VI) este edificativă compararea spectrelor lor RMN în următoarele trei cazuri:

a) în soluție de DMSO-d_6 sau $CDCl_3$;

b) în soluție de DMSO-d_6, după adăugare de TFA-d_1;

Tabela 2

DEPLASĂRILE CHIMICE ALE PROTONILOR METILENICI ȘI PROTONULUI $N_1 - H$ ÎN SERIA DERIVAȚILOR 2,3,4,5-TETRAHIDRO-1H-PIRIDO [4, 3-b] INDOLICI

Compusul	p.p.m. $H-C_2-H$	p.p.m. $H-C_3-H$	p.p.m. $H-C_4-H$	p.p.m. N_1-H	Solvent
I	2,76	2,76	3,53	10,54	DMSO-d_6
II	2,78	2,78	3,58	10,64	DMSO-d_6
II-d_6		2,77	3,58	10,71	DMSO-d_6
II	2,81	2,81	3,69	8,42	$CDCl_3$
II-d_6		2,81	3,72	8,39	$CDCl_3$
III	2,71	2,71	3,48	10,57	DMSO-d_6
III	2,69	2,69	3,64	8,64	$CDCl_3$
IV	2,73	2,73	3,50	10,61	DMSO-d_6
IV	2,81	2,81	3,65	8,26	$CDCl_3$
V	2,77	2,77	3,52	10,66	DMSO-d_6
V	2,84	2,84	3,67	8,19	$CDCl_3$
VI	2,78	2,78	3,59	10,91	DMSO-d_6
VI-d_6		2,77	3,60	10,71	DMSO-d_6
VI	2,77	2,77	3,67	8,13	$CDCl_3$
VI-d_6		2,76	3,72	8,47	$CDCl_3$
XIII			3,63		$CDCl_3$
XIV		2,50	2,90		$CDCl_2$
XV		2,42	3,13		$CDCl_3$
XVI			3,43		$CDCl_3$

c) în soluție de TFA-d_1.

În primul caz *(a)*, protonii grupării metilenice izolate $H-C_5-H$ dau naștere unui singlet în domeniul δ = 3,48—3,59 p.p.m.; pe de altă parte, grupările metilenice $H-C_2-H$ și $H-C_3-H$ dau naștere unui al doilea singlet în domeniul δ = 2,71—2,78 p.p.m. (originea acestor fenomene va fi discutată mai departe).

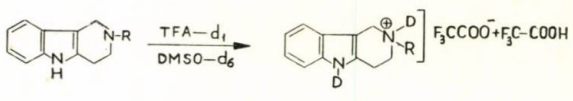
După adăugarea de 2 echivalenți de TFA-d_1 la soluțiile în DMSO-d_6 (cazul b), protonii grupării metilenice izolate $H-C_5-H$ dau naștere unui cvartet de tip AB, ca rezultat al cuplării geminale (J_{gem} = 14,4—14,7 Hz); în același timp, se constată o deplasare paramagnetică apreciabilă a rezonanței celor doi protoni (δ_A = 4,2—4,3 p.p.m. și δ_B = = 4,6—4,7 p.p.m.). Această deplasare este consecința transformării aminei terțiare în ionul de amoniu corespunzător. În soluție de TFA-d_1, aminele alifatice sînt transformate complet în sărurile de amoniu respective.

Tabela 3

DEPLASĂRILE CHIMICE ALE PROTONILOR GRUPĂRII METILENICE IZOLATE $H-C_5-H$ LA TRIFLUORACETAȚII DERIVAȚILOR 2,3,4,5-TETRAHIDRO-1H-PIRIDO [4, 3-b] INDOLICI

Compusul	$H_{5a'}$		$H_{5a'}$		$J_{gem} = J_{5a',5e'}$	
	DMSO-d_6 + TFA-d_1	TFA-d_1	DMSO-d_6 + TFA-d_1	TFA-d_1	DMSO-d_6 + TFA-d_1	TFA-d_1
I	4,26	4,29	4,64	4,78	14,7	14,4
II	4,29	4,36	4,66	4,72	14,7	14,5
II-d_6	4,30	4,36	4,67	4,72	14,7	14,5
III	4,24	4,27	4,61	4,72	14,5	14,4
IV	4,28	—	4,60	—	14,7	—
V	4,31	—	4,64	—	14,7	—
VI	4,25	—	4,57	—	14,7	—
VI-d_6	—	4,23	—	4,69	—	14,4
XVII	—	3,00	—	3,61	—	12

Din datele tabelei 3 se observă că deplasările chimice δ_A și δ_B ale protonilor grupării metilenice izolate sînt foarte apropiate pentru soluțiile în TFA-d_1 și cele în DMSO-d_6 + TFA-d_1. Rezultă că adăugarea de TFA-d_1 la soluțiile în DMSO-d_6 ale compușilor (I) — (VI) are drept consecință protonarea completă a grupării aminice terțiare și schimbul cu deuteriu al atomului de hidrogen $H-N_1$ conform reacției:



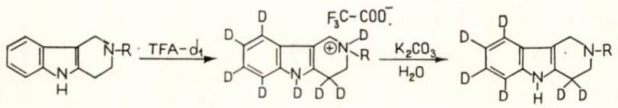
(Schema 1)

Dat fiind că nu se constată un schimb izotopic al atomilor de hidrogen din alte poziții în condițiile menționate (cazul b) putem deduce că au loc numai reacțiile reprezentate în schema 1.

Spectrele acelorași produși în soluție de TFA-d_1 (cazul c) demonstrează că, pe lîngă aceste reacții, (schema 1) are loc un schimb izotopic de o amploare neașteptată afectînd atît atomii de hidrogen legați pe nucleul aromatic, cît și gruparea metilenică H—C_2——H. Să considerăm, de exemplu, cazul 4-etil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-pirido(4,3-b)indolului (II). Luînd ca referință tripletul corespunzător grupării metilice a radicalului N-etil (δ_{CH_3} = 1,38 p.p.m.) se constată prin integrare o micșorare treptată a conținutului de protoni aromatici și creșterea cantității de protoni deplasați la δ = 16,03 p.p.m. Acest fenomen nu poate fi datorat decît schimbului cu deuteriu al protonilor aromatici. După trei ore la 40° se calculează din curba de integrare că acest schimb s-a produs în proporție de 88%. Evaporînd solventul și repetînd încă de trei ori reacția cu TFA-d_1 în aceleași condiții, schimbul protonilor aromatici devine practic complet.

Pe de altă parte, studiind domeniul protonilor metilenici în urma acestei reacții, se constată prezența unui al doilea cvartet de tip AB, avînd J_{AB} = 12,7 Hz, δ_A = 3,4—3,5 p.p.m. și δ_B = 3,8—3,9 p.p.m.; acest cvartet nu poate fi atribuit decît protonilor metilenici H—C_3—H cuplați geminal. Absența cuplajului acestora cu alți protoni demonstrează că în cursul reacției a avut loc, de asemenea, schimbul cu deuteriu al protonilor metilenici H—C_2—H; aceeași concluzie rezultă și din curba de integrare.

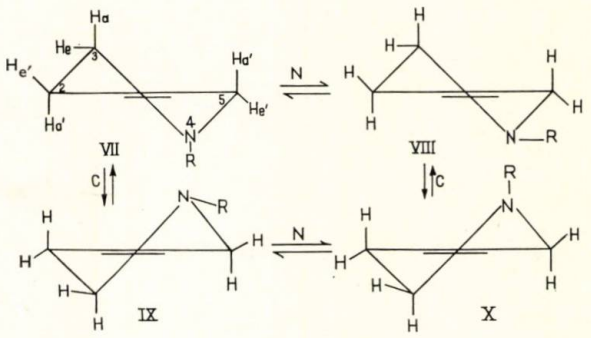
Prin urmare, tratarea repetată cu TFA-d_1 a compușilor (I) — (VI) are ca rezultat schimbul cu deuteriu atît al protonilor aromatici, cît și al celor aparținînd grupării metilenice H—C_2—H. După neutralizarea acidului au fost izolați produșii C-deuterați corespunzători:



(Schema 2)

Prin analogie cu ciclohexena [13] și tetrahidropiridina [14], partea saturată a moleculei derivaților 2,3,4,5-tetrahidro-1H-pirido(4,3-b)-indolici va adopta o conformație semiscaun în care atomii C_2 și C_5 se găsesc în același plan cu scheletul indolic, iar atomii C_3 și N_4 sînt situați de o parte și de cealaltă a acestui plan.

Molecula poate adopta în mod preferențial una dintre cele două conformații scaun (în funcție de interacțiunile sterice și dipolare dintre substituentul N—R și restul moleculei), sau poate avea loc o inversare rapidă de ciclu, stabilindu-se un echilibru între cei doi conformeri. Exemplul ciclohexenei hexadeuterate [15] și 4-bromociclohexenei [16] demonstrează că într-adevăr această inversare de ciclu este foarte rapidă [17]. Prezența atomului de azot N_4 este însoțită de intervenția unui al doilea echilibru implicînd inversare rapidă la azot [18—19]. Aceste două echilibre implicînd, respectiv, inversare de ciclu (C) și inversare la azot (N), acționează simultan, conform schemei 3:



(Schema 3)

Forma de singlet observată experimental pentru rezonanța protonilor metilenici H—C_5—H și, respectiv, H—C_3—H și H—C_2—H este în mod evident consecința acestor echilibre rapide; deplasările chimice observate reprezintă, în aceste condiții, media statistică între valorile corespunzătoare pentru un proton dat în cele patru structuri reprezentate pe schema 3.

Existența unor astfel de echilibre conformaționale a fost demonstrată foarte bine în cazul 3,3,5,5-d_4-piperidinelor, prin studiul spectrelor lor RMN la temperaturi scăzute [18]. În aceste condiții, protonii α și γ dau naștere la spectre de tip AB distincte, dovedind că inversare de ciclu și inversarea la azot au fost blocate. După valoarea diferenței de deplasare chimică între protonii axiali și ecuatoriali $\Delta\delta$ = 0,518 p.p.m. în cazul N-metil-3,3,5,5-d_4-piperidinei, autorii au ajuns la concluzia că specia predominantă în soluție posedă gruparea N—CH_3 ecuatorială.

În soluție puternic acidă (de exemplu, TFA), N-alchilpiperidinele se găsesc sub formă complet protonată, iar inversarea la azot (N) este suprimată; pe de altă parte, echilibrul conformațional datorat inversării de ciclu (C) este puternic deplasat spre conformația în care substituentul N-alchilic este ecuatorial.

Prin urmare, pentru formele protonate ale compușilor (I) — (VI) trebuie să ne așteptăm, de asemenea, ca inversarea la azot să nu mai aibă loc. Rămîne, deci, de stabilit importanța inversării de ciclu. În condițiile unui echilibru rapid XI $\rightleftarrows$ XII, protonii grupării metilenice izolate ar trece rapid din orientarea axială în cea ecuatorială, astfel încît experimental nu s-ar observa semnale distincte pentru cei doi protoni, ci un semnal comun ca în cazul aminelor neprotonate. Practic se observă pentru cei doi protoni un singur spectru de tip AB pentru toată seria (I) — (VI) în soluție de DMSO-d_6 + TFA-d_1 sau TFA-d_1:

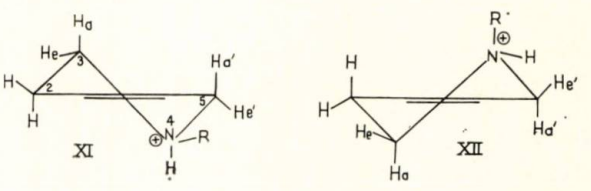


Tabela 4

DEPLASĂRILE CHIMICE ALE PROTONILOR N_4 -METILICI SAU N_4 -METILENICI*

Compusul	în $CDCl_3$	în DMSO-d_6	în DMSO-d_6 + TFA-d_1	în TFA-d_1	Literatură
I	—	2,59*	3,36*	3,55*	
II	2,75*	2,61*	3,43*	3,52*	
II-d_6	2,72*	2,62*	3,43*	3,52*	
III	2,54	2,40	3,02	3,18	
IV	2,43	2,40	3,03	—	
V	2,43	2,43	3,04	—	
VI	3,20*	3,22*	3,93*	3,98*	
VI-d_6	3,24*	3,26*	3,93*	3,98*	
III + CH_3I	—	3,22	—	—	
V + CH_3I	—	3,27	—	3,32	
XV	2,38	—	—	3,18	[12]
XVI	2,44	—	—	3,19	
XVIII	2,48	—	—	3,34e 3,14a	[12]

Rezultă că protonarea la azotul aminic a acestor compuşi are ca efect suprimarea atît a inversiei la azot (N), cît şi a inversiei de ciclu (C). La aceeaşi concluzie duce şi faptul că pentru grupările N—CH_3 ale compuşilor (III), (IV) şi (V) sub formă protonată se observă un singur singlet.

Este bine stabilit că în cazul N-metilpiperidinelor [12, 19—25], al sistemelor aza-biciclice [25—28] şi al N-metilpiperazinelor [25, 28], după protonare sau cuaternizare, rezonanţa grupărilor N-metil ecuatoriale apare la cîmp mai scăzut decît rezonanţa grupărilor N-metil axiale. Pe această bază s-a putut studia stereochimia protonării sau cea a cuaternizării aminelor terţiare în sistemele heterociclice saturate menţionate. Prezenţa amestecului celor doi conformeri se deduce din existenţa a două semnale distincte pentru gruparea N-metil, putîndu-se determina în acest mod raportul lor.

Obţinerea unui singur semnal pentru gruparea N-metil în derivaţii protonaţi (III), (IV) şi (V) demonstrează, deci, că protonarea s-a făcut în mod selectiv, obţinîndu-se un singur conformer. Conformerul avînd gruparea N-alchil ecuatorială, fiind favorizat din punct de vedere energetic, se ajunge la concluzia că protonarea N-alchilcarbolinelor (I) — (VI) stabilizează conformaţia (XI), ca urmare a fixării selective a protonului în poziţia axială.

După schimbul cu deuteriu al atomilor de hidrogen legaţi la atomul C_2 , protonii grupării metilenice H —C_3 —H dau naştere unui singlet în cazul bazelor libere, datorită echilibrelor conformaţionale rapide prezentate în schema 3. Protonarea acestor baze, avînd drept consecinţă apariţia unui spectru de tip AB pentru protonii H—C_3 —H, dovedeşte încă o dată existenţa în soluţie a unei singure specii adoptînd o conformaţie de tipul (XI). În această conformaţie, rezonanţa protonilor ecuatoriali apare la cîmp mai scăzut decît a celor axiali (tabela 5), fenomen care este similar celui observat în seria N-alchilpiperidinelor [18—20].

Valorile constantelor de cuplare $J_{3a,3e}$ şi $J_{5a,5e}$ permit, la rîndul lor, verificarea atribuirii făcute pentru cele două cvartete de tip AB observate. Prezenţa sistemului de electroni π vecin unei grupări metilenice aduce o contribuţie negativă la constanta de cuplare geminală [30, 31]. Pentru cvartetul AB, situat la cîmp mai scăzut, se obţin valori $J_{gem} = -14,4 \div -14,7$ Hz, ca urmare a contribuţiei π a sistemului heteroaromatic vecin. Absenţa unei astfel de contribuţii pentru protonii H—C_3—H face ca valorile $J_{gem} = -12,7$ Hz să fie apropiate de valoarea $J_{gem} = -12,4$ Hz obţinută pentru metan [32].

Era interesant de urmărit comportarea sărurilor de amoniu cuaternare obţinute prin tratarea cu iodură de metil a γ-carbolinelor. Atît în soluţie de DMSO-d_6, cît şi în TFA-d_1, rezonanţa protonilor grupărilor metilenice izolate H—C_5—H apare sub formă de singlet; de asemenea, grupările N-metilice au aceeaşi deplasare chimică. Aceste fenomene au, probabil, la origine inversia de ciclu, cele două conformaţii fiind echivalente din punct de vedere energetic.

Din datele tabelei 4 se observă că deplasările chimice ale protonilor N-metilici sînt mai mari în sărurile de amoniu cuaternare decît în trifluoracetaţii corespunzători; explicaţia acestei diferenţe constă în solvatarea mai puternică a bazei protonate faţă de cea a iodmetilaţilor corespunzători [33, 34]. În acest din urmă caz, sarcina pozitivă efectivă pe atomul de azot are un efect de dezecranare mai puternic asupra protonilor N-metilici şi N-metilenici. Într-adevăr, din tabela 4 se observă că deplasările chimice ale protonilor N-metilici şi N-metilenici sînt mai mari în iodmetilaţii (III) şi (V), decît cele observate pentru trifluoracetaţii corespunzători.

Pentru a explica schimbul cu deuteriu al atomilor de hidrogen aparţinînd părţii aromatice a moleculei, se poate admite formarea prealabilă a unui complex π ca stadiu determinant de viteză [35, 36] şi transformarea acestuia în complex σ. Dat fiind că în seria (I) — (VI) tratarea cu TFA-d_1 duce la schimbul cu deuteriu al tuturor protonilor aromatici, trebuie admis că are loc o protonare competitivă a bazei libere. Pe de altă parte, schimbul protonilor H—C_2—H presupune intervenţia structurilor indoleninice tautomere, în care gruparea metilenică menţionată este activată.

Metoda prezentată, de obţinere a derivaţilor 2,2,6,7,8,9-hexadeuteraţi de la 2,3,4,5-tetrahidro-1H-pirido(4,3-b)indol prin reacţia de schimb izotopic cu TFA-d_1, reprezintă o cale simplă de acces la produşii marcaţi, cu largi aplicaţii în cercetările biochimice

Tabela 5

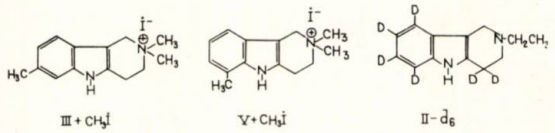
DEPLASĂRILE CHIMICE ŞI CONSTANTELE DE CUPLARE GEMINALĂ ALE PROTONILOR H — C_3 — H ÎN DERIVAŢII 2,3,4,5-TETRAHIDRO-1H-PIRIDO-(4, 3-b) INDOLICI HEXA- SAU PENTADEUTERAŢI

Compusul	H_{3a}		H_{3e}		$J_{gem} = J_{3a, 3e}$	
	DMSO-d_6 +TFA-d_1	TFA-d_1	DMSO-d_6 +TFA-d_1	TFA-d_1	DMSO-d_6 +TFA-d_1	TFA-d_1
II-d_6	3,48	3,47	3,82	3,82	12,7	12,7
III-d_5	—	3,43	—	3,82	—	12,7
V-d_5	3,49	—	3,83	—	12,7	—
VI-d_6	—	3,44	—	3,92	—	12,7

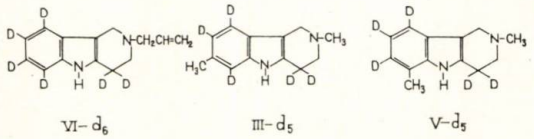
PARTEA EXPERIMENTALĂ

Sinteza şi constantele fizice ale γ-carbolinelor (I) — (VI) sînt descrise într-o lucrare anterioară [1].

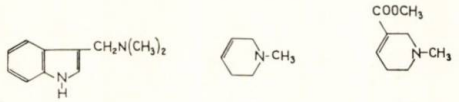
Spectrele RMN au fost studiate cu ajutorul unui aparat Perkin-Elmer R-12; decuplările de spin au fost realizate prin baleiaj de frecvenţă.



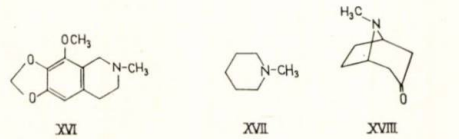
III + CH_3I V + CH_3I II-d_6



VI-d_6 III-d_5 V-d_5



XIII XIV XV



XVI XVII XVIII

4-alil-2,2,6,7,8,9-hexadeutero-2,3,4,5-tetrahidro-1H-pirido(4,3-b)indolul (VI-d_6)

99,1 mg(VI), dizolvate în 1 ml CF_3COOD (TFA-d_1), se încălzesc la 40°C timp de 3 h. Se evaporă solventul sub vid şi se repetă operaţia de încă trei ori, cu porţiuni de 1 ml TFA-d_1. În final, soluţia în TFA-d_1 se reia cu 10 ml $CHCl_3$ şi se spală cu 2 × 10 ml soluţie 10% de K_2CO_3. Stratul cloroformic se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, se filtrează şi se evaporă solventul sub vid. Se obţin 100 mg produs hexadeuterat (VI-d_6).

4-etil-2,2,6,7,8,9-hexadeutero-2,3,4,5,-tetrahidro-1H-pirido(4,3-b) indolul (II-d_6)

31 mg(II) sînt tratate de 4 ori cu porţiuni de 0,5 ml TFA-d_1, după metoda descrisă. Se obţin 27,3 mg (II-d_6).

4,8-dimetil-2,2,6,7,9-pentadeutero-2,3,4,5-tetrahidro-1H-pirido(4,3-b)indolul (III-d_5)

15 mg (III) sînt tratate de 4 ori cu porţiuni de 0,5 ml TFA-d_1, după metoda descrisă. Se obţin 15,3 mg (III-d_5).

Cuaternizarea unor γ-carboline cu iodură de meti

a) 47 mg (V), dizolvate în 5 ml benzen anhidru, se tratează cu 0,5 ml iodură de metil. Se refluxează amestecul de reacţie timp de 1 h, se răceşte şi se evaporă solventul la vid. Se obţin 60 mg 4-iodmetilat.

b) 45 mg (III), dizolvate în 5 ml benzen anhidru, se tratează cu 0,5 ml iodură de metil şi, după aceea, se refluxează amestecul de reacţie timp de 1 h. După evaporarea solventului se obţin 62,5 mg 4-iodmetilat.

Bibliografie

1. Bărbulescu, N., Bornaz, C. şi Greff, C. În: Rev. Chim (Bucureşti), **22**, 1971, p. 269.
2. Kermack, W. şi Mac Keil, J. În: Heterocyclic Compounds **7**, 1961, p. 195.
3. Cattanach, C. J., Cohen, A. şi Heath-Brown, B. În: J. Chem. Soc. *C*, 1968, p. 1 235.
4. Cohen, L. A., Daly, J. W., Kny, H. şi Witkop, B. În: J. Am. Chem. Soc. **82**, 1960, p. 2 184.
5. Jardine, R. V. şi Brown, R. K. În: Canad. J. Chem. **41**, 1963, p. 2 067.
6. Koizumi, M. şi Titani, T. În: Bull. Chem. Soc. Japan **13**, 1938, p. 307.
7. Koizumi, M. În: Bull. Chem. Soc. Japan **14**, 1939, p. 453.
8. Hinman, R. L. şi Bauman, C. În: J. Org. Chem. **29**, 1964, p. 2 437.
9. Challis, B. C. şi Long, F. A. În: J. Am. Chem. Soc. **85**, 1963, p. 2 524.
10. Plieninger, H., Fischer, R., Keilich, G. şi Orth, H. D. În: Ann. **642**, 1961, p. 214.
11. Hinman, R. L. şi Whipple, E. B., În: J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 2 534.
12. Ma, J. C. N. şi Warnhoff, E. W. În: Canad. J. Chem. **43**, 1965, p. 1 849.
13. Corey, E. J. şi Sneen, R. A. În: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 2 505.
14. Shoolery, J. N. În: Discuss. Faraday Soc. **34**, 1962, p. 104.
15. Anet, F. A. L. şi Haq, M. Z. În: J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1965, p. 3 147.
16. Johnson, F. R. şi Bushweller, C. H. În: J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1965, p. 3 285.
17. Anderson, J. E. În: Quart. Rev. **19**, 1965, p. 426.
18. Lambert, J. B. şi Keske, R. G. În: J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1966, p. 620.
19. Booth, H. În: Progress in Nuclear Magnetic Resonance **3**, 1969, p. 149.
20. Booth, H. şi Little, J. H. În: Tetrahedron **23**, 1967, p. 291.
21. Closs, G. L. În: J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 5 456.
22. House, H. O., Tefertiller, B. A. şi Pitt, C. G. În: J. Org. Chem. **31**, 1966, p. 1 073.
23. Bottini, A. T. şi O'Rell, M. K. În: Tetrahedron Letters, 1967, p. 423.
24. Bottini, A. T. şi O'Rell, M. K. În: Tetrahedron Letters 1967, p. 429.
25. Imbach, J. L., Katritzky, A. R. şi Kolinski, R. A. În: J. Chem. Soc. B, 1966, p. 556.
26. House, H. O. şi Tefertiller, B. A. În: J. Org. Chem. **31**, 1966, p. 1 068.
27. House, H. O. şi Pitt, C. G. În: J. Org. Chem. **31**, 1966, p. 1 062.
28. Becconsall, J. K., Jones, R. A. Y. şi McKenna, J. În: J. Chem. Soc. 1965, p. 1 726.
29. Eliel, E. L. În: Bull. Soc. Chim. France 1970, p. 517.
30. Bothner-By, A. A. În: Advances in Magnetic Resonance **1**, 1965, p. 195.
31. Maciel, G. E., Mc Iver, J. W. Jr., Ostlund, N. S. şi Pople, J. A. În: J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1970, p. 4 151.
32. Barfield, M. şi Grant, D. M. În: J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1963, p. 1 899.
33. Trotman-Dickenson, A. F., În: J. Chem. Soc. 1949, p. 1293.
34. Hall, H. K. În: J. Am. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 5 441.
35. Melander, L. În: Arkiv Kemi, **17**, 1961, p. 291.
36. Berliner, E. Sovremennîe problemî fizicescoi organicescoi himii, Izd. „Mir" 1967, p. 444.

CRONICĂ

Chimia la cel de al 6-lea Tîrg de mostre de bunuri de consum

Desfăşurat între 10 şi 31 august a.c,. cel de al 6-lea Tîrg de mostre de bunuri de consum s-a bucurat de un succes deosebit, exponatele fiind apreciate de sute de mii de vizitatori din ţară şi de peste hotare.

La ediţia din acest an a Tîrgului de mostre, industria chimică a participat cu exponate prezentate pe o suprafaţă de peste două ori mai mare decît anul trecut. Pe o imensă hartă, aşezată la intrarea în pavilion, erau ilustrate, centrele unde se dezvoltă industria chimică, atît cele existente, cît şi cele în curs de dezvoltare cum sînt Aradul şi Slobozia. De asemenea, într-o diagramă se înfăţişează dinamica producţiei globale a industriei chimice, care va spori în anul 1975 de 122 ori, faţă de anul 1950.

Principala caracteristică a Tîrgului de mostre de bunuri de larg consum din acest an a fost larga posibilitate de confruntare a produselor prezentate de beneficiar direct cu consumatorul, faptul că observaţiile şi sugestiile au fost consemnate, pentru continua îmbunătăţire a calităţii produselor chimice destinate populaţiei.

Vizitatorii au făcut cunoştinţă cu numeroase produse expuse de Centrala industrială de medicamente şi coloranţi. Au fost prezente cosmetice cu mărcile „Macul Roşu" din Bucureşti, „Flacăra" din Cluj şi „Nivea" din Braşov. S-a remarcat faptul că numeroase exponate sînt la nivelul celor mai bune produse existente în prezent în lume. Astfel, cosmeticele EVA-1001 rivalizează cu Chanel 5, EVA 1002 cu Arpège, EVA sublim cu Dorissimo, Romarta cu Madame Rochas, Cristal cu Miss Dior. Printre produsele de concepţie originală s-au remarcat: apă de colonie April, cu miros aldehidat floral, Dalia, cu miros aldehidat, Bucureşti, un tip de Chypre, Farmec-Arpége jasminat. O întreagă gamă de produse purtau marca renumitei firme Hélene Rubinstein — cu care cooperează întreprinderea „Macul Roşu".

Atenţia vizitatorilor a fost atrasă, îndeosebi, de noutăţile prezentate, printre care au fost remarcate: apa de colonie Farmec-lux, în flacon cu buşon pulverizator, care permite şi umplerea lui repetată, un flacon mic cu buşon pulverizator pentru poşetă cu trei loţiuni de faţă; Farmec-lux pentru ten gras, Tenofin pentru ten acneic şi Miraj pe bază de ape minerale.

Dintre medicamentele expuse nu au lipsit produsele originale româneşti: Gerovital H_3, Aslavital, Extract total de ochi-ETO, Folcesteina U, Gastro-fibran. Vizitatorii s-au interesat îndeaproape de medicamentele noi, existente, sau care urmează să apară în farmacii în acest an şi în cursul anului 1973. Dintre acestea se menţionează: Rifadin — antibiotic, realizat în colaborare cu firma Lepetit; Negrom-chemioterapic; Etambutol — chemioterapic tuberculostatic; Dextran 70 — soluţie perfrezabilă, Fier zaharat pentru combaterea anemiei. Industria noastră de medicamente prevede asimilarea, pe baza cercetării proprii, a încă 64 de substanţe medicamentoase, ca: derivaţi de eritromicină, Intometacin, Metronitazol, Nitrazepam, Oxitetraciclină, Pirozinamidă, Sulfafenazol, Sulfametil, Morfozinamidă, Lantozid C etc. În cursul acestui an au intrat în fabricaţie alte cîteva produse noi, şi anume: Oxacilină (500 mg); Ampicilină (500 mg); Fluocinolin-cremă; Fluocinolin N-unguent, Lecitina etc.

Producţia de coloranţi organici creşte de la 9,3 mii t în 1970, la 12,9 mii t în 1975. De o deosebită apreciere pentru calităţile lor se bucură, în continuare, coloranţii Gallus.

Printre noutăţile prezentate în standurile Grupului industrial de săpun şi detergenţi s-au remarcat produse care se vor găsi curînd în magazine: detergentul Tim-Tim, tip universal — cu spumare reglată — care poate fi folosit la spălarea oricărei ţesături, atît manuală, cît şi cu maşina; detergentul Dero-Prima, pentru înmuierea rufelor înaintea spălării; şamponul Dacia pentru autoturisme, precum şi lichidul de spălat parbrize în timpul verii. Gama de produse Super-nivea a fost reprezentată de săpunuri de toaletă, creme, şampoane, paste de dinţi — noutăţi mult apreciate. Au fost remarcate, de asemenea: Novo 6 — şampon pe bază de extras din plante; Mona — spumant cu extrase din plante; Pin — spumant cu esenţă de brad; Para — pastă de dinţi împotriva paradentozei; Gelodont — pastă de dinţi sub formă de gel. Dintre săpunuri amintim Two lions — un nou tip de săpun de rufe cu mare putere de spumare şi curăţare.

În standurile grupului industrial de lacuri şi vopsele au fost prezente produsele cu marca „Policolor" — Bucureşti, „Sinteza" — Oradea şi „Azur" — Timişoara. Printre ultimele noutăţi din acest domeniu se numără: Antifon — vopsea antifonică, care, aplicată pe suprafeţe metalice, formează o peliculă izolatoare fonic şi caloric şi este utilizată la protecţia caroseriilor de autoturisme; „Emaur" — email pentru autoturisme care formează pelicule aderente, dure, elastice, cu excelentă putere de acoperire şi o bună rezistenţă la intemperii şi climat umed; Polilac — email cu luciu pronunţat, o bună putere de acoperire, rezistent la intemperii şi la uzură; „Protan" — grund care formează pelicule mate, aderente şi elastice, cu excelente proprietăţi anticorosive; „Gruant" — grund anticorosiv cu uscare rapidă pentru grunduirea autoturismelor şi a mobilei metalice.

Producţia de materiale plastice şi de răşini sintetice a ţării noastre creşte de la 206 mii t în 1970 la 565 mii t în 1975, iar cea de fibre chimice de la 76,6 mii t în 1970 la 170 mii t în 1975. Aceste două mari sectoare ale chimiei moderne au fost reprezentate de o varietate impresionantă de produse folosite în mod curent în viaţa de toate zilele. Consumatorii s-au interesat îndeaproape de noile obiecte din material plastic pentru uz casnic, de ambalaje, de piese pentru frigidere, pentru autoturisme Dacia etc. Melana, Relon, Terom — fire şi fibre sintetice româneşti — se bucură de o înaltă apreciere din partea consumatorilor. Aşa s-a explicat interesul deosebit al vizitatorilor, prezenţi în număr mare la standurile Centralei industriale de fibre chimice. În cadrul standului au fost expuse: granule şi fibre textile colorate din Terom, fire supraelastice albe şi colorate, vată Melana colorată, pală alb şi negru din Terom, celofibră tip lînă colorată etc.

Cel de al 6-lea Tîrg de mostre de bunuri de consum a demonstrat cu prisosinţă posibilităţile vaste ale industriei noastre chimice de a contribui la dezvoltarea economiei naţionale, la ridicarea permanentă a nivelului de trai al populaţiei.

Rodica Cătuneanu

STUDIUL CINETIC AL REACȚIEI DE DEZAGREGARE A APATITEI DE KOLA CU ACID AZOTIC 67 %

Îngrășămintele minerale pe bază de fosfor se obțin industrial în mod curent prin atacul rocii fosfatice cu acid sulfuric [1—5].

Acidul sulfuric fiind un produs deficitar, s-au întreprins numeroase studii pentru înlocuirea lui. Astfel, s-au pus la punct unele procese tehnologice de fabricare a îngrășămintelor, prin care acidul sulfuric este înlocuit cu alți acizi, ca acidul azotic, acidul fosforic, acidul clorhidric-[1, 6, 7, 8].

În cazul atacului rocii fosfatice cu acid azotic, procedeele industriale utilizează un acid de concentrație 45—50% [9—12].

Datele din literatură [12] atestă faptul că randamentul reacției rocii fosfatice cu acid azotic crește cu mărirea concentrației acidului.

Datorită acestui fapt, în lucrarea de față s-a studiat variația vitezei de reacție dintre apatita de Kola și acidul azotic cu concentrația 67%.

Dezagregarea rocii fosfatice cu acid azotic are loc după ecuația:

$$3\ Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 20\ HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 6\ H_3PO_4 + 10\ Ca(NO_3)_2 + 2\ HF \qquad (1)$$

Viteza de reacție fiind în funcție de o serie de parametri, s-a căutat să se definească modul în care aceștia o influențează. Parametrii studiați au fost: timpul de reacție dintre roca fosfatică și acid (τ), temperatura la care are loc reacția (t) și raportul acid: rocă (R R_0, în care R este raportul acid: rocă experimentat, iar R_0, raportul acid: rocă stoechiometric).

1. Studiul asupra vitezei specifice de reacție

Reacțiile dintre roca fosfatică și acidul azotic sînt reacții chimice specifice mediului eterogen, între faze diferite: faza solidă (roca fosfatică) și faza lichidă (acidul azotic).

Reacția chimică propriu-zisă este rapidă, și cinetica procesului global este dictată de procesul de difuziune a reactantului spre suprafața de separație dintre faze, care este mult mai lentă decît reacția chimică propriu-zisă.

Alegînd ca plan de origine suprafața de separație dintre faze (fig. 1) și adoptînd notațiile:

δ — grosimea stratului aderent la suprafața de separație $x = 0$;

$\frac{dn}{dt}$ — numărul de moli care ajung la suprafața de mărime S;

$\frac{dc}{dx}$ — gradientul de concentrație a acidului azotic;

D — constanta de difuziune,

se poate scrie, conform legii a doua a lui Fick, aplicabilă procesului de difuziune:

$$-\frac{dn}{dt} = DS\frac{dc}{dx} \qquad (2)$$

Semnul minus arată că transportul prin difuziune are loc în sensul scăderii concentrației.

Presupunînd că acidul azotic ajuns la suprafața rocii reacționează imediat, ceea ce înseamnă că la suprafața $x = 0$ concentrația este nulă, iar în interiorul soluției concentrația este c, rezultă că:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c}{\delta} \qquad (3)$$

Atunci (2) devine:

$$\frac{dn}{dt} = DS\frac{c}{\delta} \qquad (4)$$

Divizînd ambii membri ai ecuației (4) cu volumul V și considerînd:

$$\frac{dn}{V} = dc \qquad (5)$$

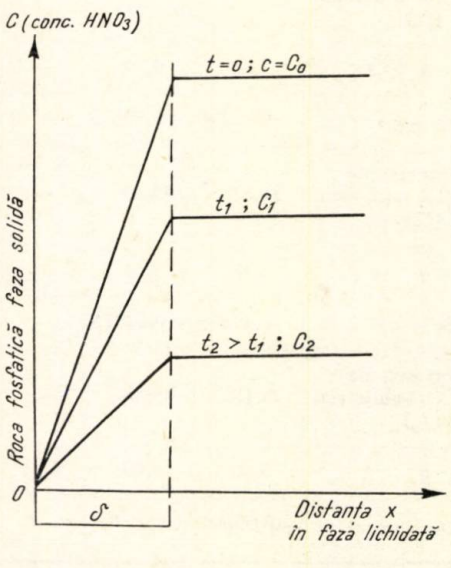


Fig. 1. Variația concentrației de acid azotic la suprafața de separație în stratul de aderență cu roca la diferite intervale de timp.

se obține:

$$-\frac{dc}{c} = \frac{DS}{V\delta}\,dt \qquad (6)$$

care prin integrare duce la:

$$-\int_{c_0}^{c} dlnc = K\int_{0}^{t} dt$$

sau:

$$\ln\frac{c_0}{c} = Kt \qquad (7)$$

unde:

$$K = \frac{DS}{V} \qquad (8)$$

este viteza specifică de desfășurare a procesului de difuziune, care determină reacția în timp.

Relația (7) arată că procesul de reacție, datorită difuziunii, capătă aspectul unei reacții de ordinul I.

Această observație teoretică permite economisirea timpului care ar fi trebuit să fie consumat cu determinări experimentale multiple.

Pentru studiul vitezei de reacție în timp și în funcție de temperatură, au fost prelucrate unele rezultate experimentale, calculîndu-se datele necesare la trasarea graficului pentru determinarea vitezei specifice de reacție (tabela 1).

Tabela 1

CALCULUL DATELOR NECESARE LA TRASAREA GRAFICULUI PENTRU DETERMINAREA VITEZEI SPECIFICE DE REACȚIE (k). PROPORȚIA DE P_2O_5 ÎN ROCĂ:

$$a = 38{,}98\%$$

$$\frac{R}{R_0} = 2{,}25$$

t°C	τ,s	600	1200	1800	2400
30	Proporția de P_2O_5 solubilizat q (%)	31,5	34,04	—	—
	$a - q$ (%)	7,48	4,94	—	—
	lg $(a - q)$	0,87390	0,69373	—	—
50	Proporția de P_2O_5 solubilizat q (%)	36,61	38,39	—	38,85
	$a - q$	2,37	0,59	—	0,13
	lg $(a - q)$	0,37475	−0,22915	—	−0,88606
70	Proporția de P_2O_5 solubilizat q (%)	38,18	38,58	—	—
	$a - q$	0,80	0,40	—	—
	lg $(a - q)$	−0,09691	−0,39794	—	—

Rezultatele experimentale preluate în tabela 1 se referă la raportul $\frac{R}{R_0} = 2{,}25$, care, după cum se va arăta, prezintă un interes sporit, în legătură cu randamentul de solubilizare a pentoxidului de fosfor.

Din graficul vitezei specifice de reacție (fig. 2) rezultă confirmarea deducției teoretice cu privire la faptul că atacul rocii fosfatice cu acid azotic este o reacție de ordinul I, că reacția are loc în mare parte imediat ce se produce contactul acid — rocă, adică la $\tau = 0$ (tabela 2), și că procesul de difuziune întîrzie desfășurarea reacției totale.

Tabela 2

CANTITĂȚILE DE PENTOXID DE FOSFOR DEZAGREGATE ÎN PROCESUL DE DIFUZIUNE ȘI REACȚIA CHIMICĂ PROPRIU-ZISĂ.

Temperatură, °C	30	50	70
lg a_0	1,05	0,7	0,5
a_0 (%) cantitatea de P_2O_5 rămas nesolubilizată la $\tau = 0$	12,735	5,012	3,163
$a - a_0$ (%) cantitatea rezultată din reacția chimică ($\tau = 0$)	26,245	33,968	35,817

Din tabela 2 rezultă că, la creșterea temperaturii, reacția chimică propriu-zisă este favorizată, rămînînd nesolubilizată (la $\tau = 0$) o cantitate de pentoxid de fosfor cu atît mai redusă, cu cît temperatura este mai ridicată.

Din graficul vitezei specifice de reacție (fig. 2) mai rezultă că la temperatura de 50°C, după 20 min de la începerea reacției, mai rămîne nesolubilizat mai

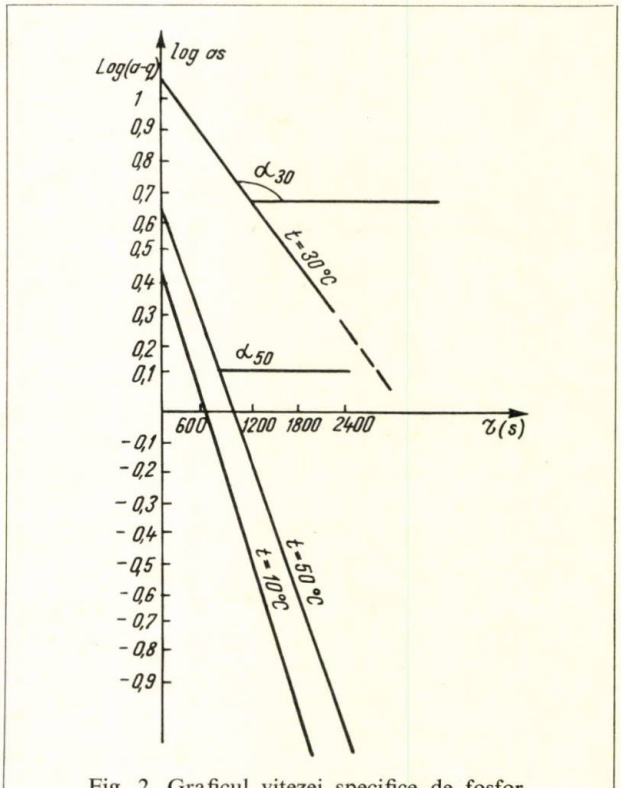


Fig. 2. Graficul vitezei specifice de fosfor.

Tabela 3

DATE PENTRU DETERMINAREA ENERGIEI DE ACTIVARE (E) ŞI A CONSTANTEI DE ACŢIUNE (A)

t, °C	30	50	70
T, °K	303	323	343
$\frac{1}{T}$ 1/°K	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$
tg α din graficul vitezei specifice de reacţie l/s	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
Viteza specifică de reacţie $k = 2,303$ tg α, l/s	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$
lg k	—3,16115	—2,79317	—2,73518

puţin de 1% din cantitatea de pentoxid de fosfor, la temperatura de 70°C, aceasta avînd loc după numai 10 min, iar la temperatura de 30°C ar trebui să se aştepte circa o oră în acelaşi scop.

Datele obţinute cu ajutorul graficului vitezei specifice de reacţie au fost prelucrate în tabela 3, ceea ce a dus la graficul din figura 3, cu ajutorul căruia s-a determinat energia de activare (E) şi constanta de acţiune (A) din ecuaţia lui Arhenius:

$$K = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{9}$$

care arată influenţa temperaturii asupra procesului global de reacţie.

Din grafic rezultă că:

$$\lg A = 4; \; A \simeq 0,25 \cdot 10^5 \tag{10}$$

iar:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{-E}{2,303 \; R} = -2,2 \cdot 10^3 \tag{11}$$

Tabela 4

VARIAŢIA VITEZEI SPECIFICE DE REACŢIE ÎN INTERVALE DE 10°C

Intervalul de temperatură, °C	I_1 (30—40)	I_2 (40—50)	I_3 (50—60)	I_4 (60—70)
K_1-viteza specifică la începutul intervalului de 10°C, l/s	$0,69 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$
K_2-viteza specifică la sfîrşitul intervalului de 10°C l/s	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$184 \cdot 10^{-3}$
$\frac{K_1}{K_2}$	1,85	1,26	1,09	1,045

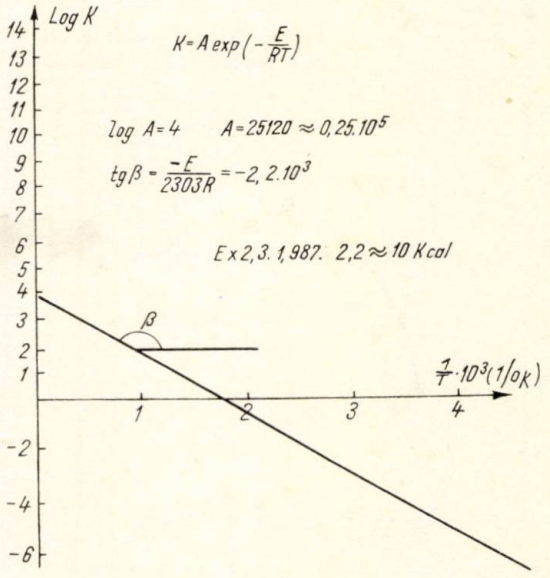


Fig. 3. Graficul pentru determinarea energiei de activare (E) şi a constantei de acţiune (A)

(aici R este constanta lui Boltzman 1,987 cal) de unde:

$$E = 2,3 \cdot 1,987 \cdot 2,2 \simeq 10 \text{ kcal} \tag{12}$$

Din calcul a rezultat că energia de activare este mai mică decît la reacţiile simple de ordinul I, şi anume circa 10 kcal, iar constanta de acţiune este de numai $2,5.10^4$, faţă de 10^{13}—10^{14}, cît este la reacţiile unimoleculare, efect care se datorează procesului lent de difuziune.

În tabela 4 şi figurile 4 şi 5 se prezintă variaţia vitezei de reacţie cu temperatura în intervale de 10°C. Se constată că, în timp ce în primul interval de 10°C (între 30—40°C) se obţine o creştere cu 85% a vitezei specifice de reacţie, în intervale de 10°C mai îndepărtate creşterea vitezei de reacţie este neesenţială, de exemplu 4,5% între 60 şi 70°C şi 9% între 50 şi 60°C.

Apare astfel raţional să se adopte regimul termic corespunzător temperaturii de 50°C, căruia îi este proprie o viteză specifică de reacţie de 2,33 ori mai mare decît la temperatura de 30°C.

Aşadar, din studiul vitezei de reacţie în funcţie de timpul şi temperatura de reacţie, se aleg doi dintre parametrii principali:

a) timpul de reacţie: $\tau = 20$ min

b) temperatura de reacţie: $t = 50$°C.

2. Studiul influenţei raportului $\frac{R}{R_0}$ asupra vitezei de reacţie

În tabela 5 se prezintă rezultatele experimentale în legătură cu influenţa raportului $\frac{R}{R_0}$ asupra vitezei de reacţie, în condiţiile $t = 50$°C şi pentru $\tau = 10$, 20 şi respectiv 40 min.

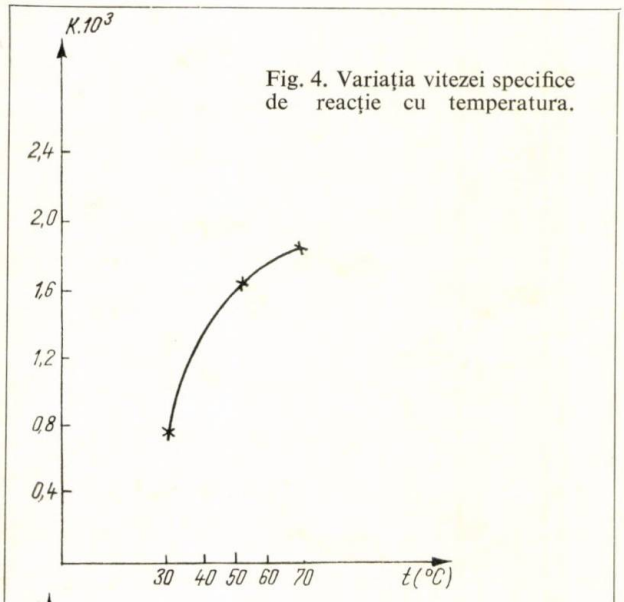


Fig. 4. Variația vitezei specifice de reacție cu temperatura.

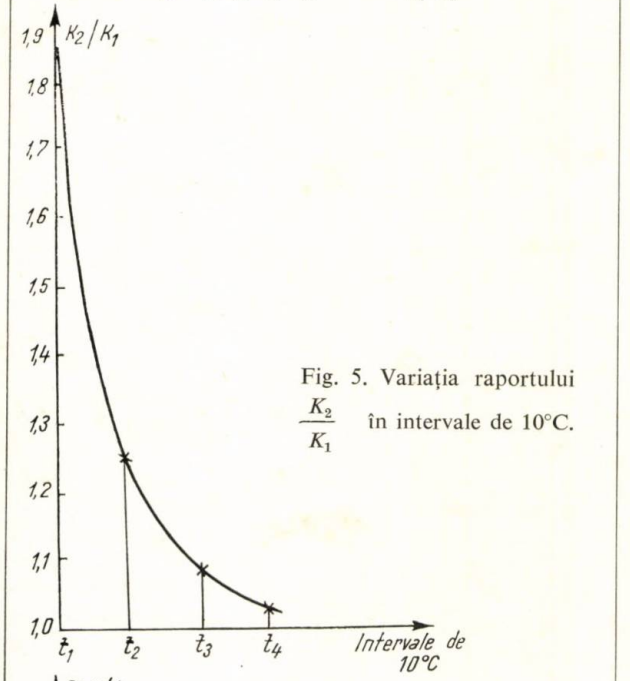


Fig. 5. Variația raportului $\frac{K_2}{K_1}$ în intervale de 10°C.

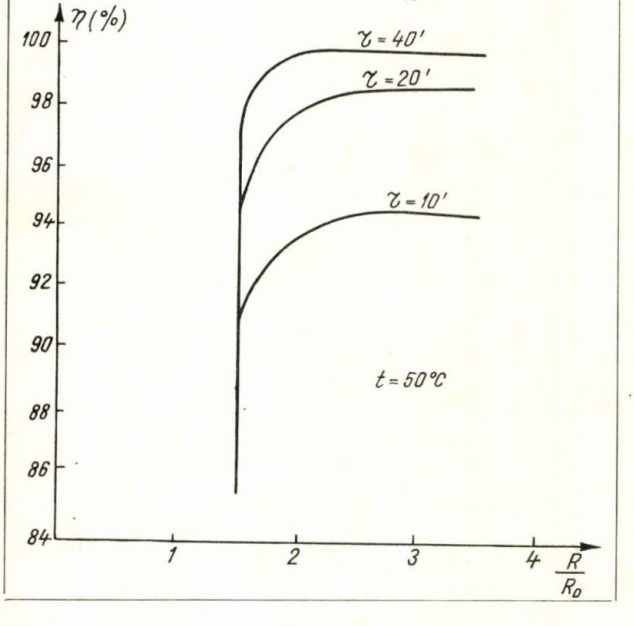


Tabela 5

VARIAȚIA RANDAMENTULUI ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL $\frac{R}{R_0}$ ȘI DE TIMP.

R/R_0	Temperatura, °C	Timp, min	P_2O_5, %	η, %
1,5	50	10	33,1	85,0
2,25	50	10	36,61	94,3
3,5	50	10	36,80	94,5
1,5	50	20	33,7	86,5
2,25	50	20	38,39	98,6
3,5	50	20	38,50	98,8
1,5	50	40	34,40	88,0
2,25	50	40	38,85	99,8
3,5	50	40	38,8	99,8

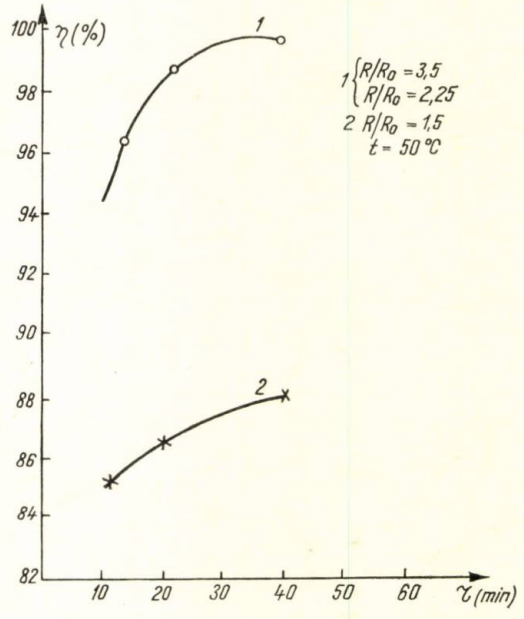


Fig. 7. Variația randamentului de extracție a pentoxidului de fosfor în funcție de timpul de reacție și de raportul: $\frac{R}{R_0}$ la $t = 50°C$.

Pe baza acestor date s-a trasat curba randamentului de extracție a pentoxidului de fosfor în figura 6, în funcție de raportul $\frac{R}{R_0}$, și în figura 7, în raport cu timpul de reacție, din care rezultă din nou oportunitatea alegerii duratei de reacție, $\tau = 20$ min, dar totodată mai apare rațional ca raportul $\frac{R}{R_0}$ să fie ales în jurul valorii 2,25, care marchează începerea unui proces de saturație.

Fig. 6. Variația randamentului de extracție a pentoxidului de fosfor în funcție de raportul $\frac{R}{R_0}$ și de timpul de reacție la $t = 50°C$.

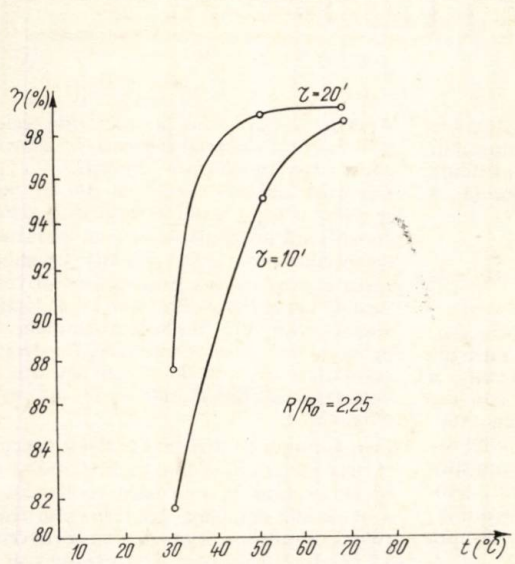


Fig. 8. Variaţia randamentului de extracţie a pentoxidului de fosfor în funcţie de temperatura şi timpul de reacţie la $\frac{R}{R_0} = 2{,}25$.

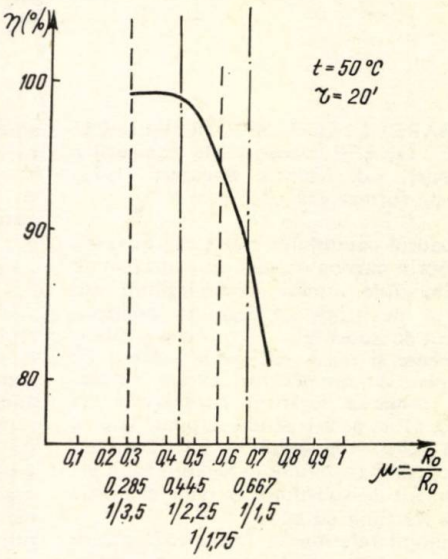


Fig. 9. Variaţia randamentului de extracţie a pentoxidului de fosfor în funcţie de $\mu = \frac{R_0}{R}$ la $t = 50$ °C şi $\tau = 20$ min

În figura 8 s-a reprezentat randamentul de extracţie a pentoxidului de fosfor, în funcţie de temperatura şi timpul de reacţie, la raportul $\frac{R}{R_0} = 2{,}25$, de unde rezultă că fenomenul de saturaţie începe să fie caracteristic acestui raport la temperatura de 50°C şi la timpul de reacţie de 20 min.

Pentru a se studia în amănunţime procesul de saturaţie, s-a reprezentat (fig. 9) randamentul de extracţie a pentoxidului de fosfor în funcţie de parametrul $\mu = \frac{R_0}{R}$ la $t = 50°$ şi $\tau = 20$ min.

Prezintă interes investigarea domeniului cuprins în gama valorilor $\frac{R}{R_0} = 1{,}5—2{,}25$, pentru a determina mai precis raportul $\frac{R}{R_0}$, pentru care începe procesul de saturaţie şi, eventual, pentru a determina un mecanism de a regla în procesul de fabricaţie, în anumite limite, conţinutul în pentoxid de fosfor al îngrăşământului N—P.

Ramura descrescătoare a caracteristicii randamentului $\eta = f(\mu)$ poate fi suficient aproximată cu funcţia:

$$\eta = \frac{\eta_s}{\sqrt{1 + m\,\mu + p\,\mu^2}} \qquad (13)$$

unde:

$\eta_s = 0{,}988$
$m = -0{,}89$ şi
$p = 2$

Astfel:

$$\eta = \frac{0{,}988}{\sqrt{1 - 0{,}89\,\mu + 2\mu^2}} \qquad (14)$$

Pentru un exces de 100% acid azotic faţă de cantitatea stoechiometrică, $\frac{R}{R_0} = 2$, respectiv $\mu = \frac{R_0}{R} = 0{,}5$, rezultă din (14) un randament de 96,5%, iar pentru un exces de 75%, $\frac{R}{R_0} = 1{,}75$, respectiv $\mu = \frac{R_0}{R} = 0{,}57$, rezultă un randament de 92%.

Aceasta confirmă faptul că procesul de saturaţie se pronunţă într-adevăr la raportul $\frac{R}{R_0} = 2{,}25$, adică la un exces de 125% acid azotic faţă de cantitatea rezultată din calculul stoechiometric.

Totodată, rezultă faptul că, variind excesul de acid azotic între 75—125%, faţă de cantitatea obţinută din calculul stoechiometric, se poate varia conţinutul de pentoxid de fosfor în îngrăşământul N—P, fără modificarea regimului de reacţie, corespunzător variaţiei randamentului de extracţie între 92 şi 98,6%, rezultînd în schimb, o pierdere a pentoxidului de fosfor rămas nesolubilizat.

Concluzii

Studiul cineticii reacţiei apatitului de Kola cu acid azotic a dus la determinarea condiţiilor pentru realizarea unui proces tehnologic, economic, de fabricare a îngrăşămintelor N—P, cu un randament de dezagregare a pentoxidului de fosfor de 98,6%.

Randamentul de dezagregare a pentoxidului de fosfor de 98,6% a fost obţinut în condiţiile optimizării următorilor parametri: temperatură de lucru (t), timp, de reacţie (τ) şi raportul $\frac{R}{R_0}$.

În condiţiile optimizării acestor parametri s-a obţinut acest randament ridicat, la un timp de reacţie micşorat, în comparaţie cu timpul de reacţie aplicat în procedeele industriale (20 min faţă de 120—150 min.).

Bibliografie

1. Bixby, N. D. În: The Sulfur Institut S.U.A. nr. 8, febr. 1964, p. 1—26.
2. Potts, J. M. În: J. Agric. Food. Chem. **11**, nr. 1, ian.-febr., 1963, p. 44—47.
3. Pozin, M. E. ş.a. În: J. prik. him., **40**, nr. 2, febr. 1969, p. 241—243.
4. Mitsuyo, Myamoto În: Chem. Econ. Eugin. Rev. **2**, nr. 10, sept. 1970, şi Noboru Takano, p. 54—60.
5. Pozin, M. E. şi Kopilev, B. A. Noi metode de obţinere a îngrăşămîntelor minerale, 1962, Leningrad.
6. * * * În: Phosph. Potass nr. 48, sept. — oct. 1970, p. 20—22.
7. Ionescu, S. şi Cristescu, L. În: Rev. Chim. nr. 2, 1972, p. 70—80.
8. Milovanov, S. ş.a. În: Him. prom. **46**, nr. 12, dec. 1970, p. 903—905.
9. Elwood, P. În: Chem. Engng. **27**, ian., **1969**, p. 116—118.
10. Hoffman, L. În: Phosph. Potass. nr. 42, iul.-aug., 1969, p. 27—32.
11. Blomin, G. M. În: J. Agric. Food. Chem. **18**. nr. 2 febr. 1970. p. 313—317.
12. Constantinescu, I. Teză de doctorat, 1969.

◇ ◇ ◇ ◇

RECENZII

E. BĂRBULESCU, N. BĂRBULESCU şi C. GREFF: **Reacţii ale compuşilor organici**, Ed. tehnică, Bucureşti, 1972, 510 p., format 175×245 mm.

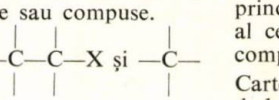
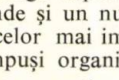
În cadrul capitolului consacrat formării legăturii carbon-oxigen sînt prezentate posibilităţile formării acestei legături prin reacţii de adiţie la legături multiple, reacţii de substituţie cu oxigen a altor, elemente şi reacţii de dublu schimb cu formare de noi legături carbon-oxigen. La formarea legăturii carbon-sulf, se arată că această legătură se poate realiza prin reacţii de adiţie a unor derivaţi funcţionali ai sulfului la legături multiple şi reacţii de substituţie a unor elemente prin fracţiuni cu sulf.

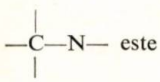
Capitolul referitor la formarea legăturii carbon-azot prezintă aspecte privitoare la reacţii care conduc la nitro- şi nitrozoderivaţi, reacţii care conduc la amine primare, secundare şi terţiare, reacţii care conduc la compuşi cuaternari de amoniu, la aminoalcooli şi aminoacizi, şi reacţii care conduc la amide.

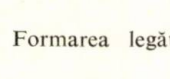
Formarea legăturii carbon-fosfor este ilustrată prin reacţii care conduc la fosfine primare, secundare şi terţiare, la compuşi cuaternari de fosfoniu, reacţii care conduc la fosfinoxizi terţiari şi reacţii care conduc la esteri fosfonici.

Formarea legăturii carbon-metal formează subiectul unui capitol aparte, în care se prezintă posibilităţile de formare a acestei legături prin reacţii de adiţie şi reacţii de substituţie ale diverselor elemente organogene cu metal.

Un alt capitol se referă la formarea legăturii carbon-carbon. Sînt prezentate reacţiile Michael, Köhler, reacţia de cianoetilare, reacţiile de polimerizare a olefinelor, de cicloadiţie 1,1, 1,2, 1,4 şi reacţii de condensare cu eliminare a unor molecule simple sau compuse.

Formarea legăturii  şi 

 este ilustrată prin reacţia de adiţie a derivaţilor halogenaţi la olefine halogenate, a compuşilor polihalogenaţi la olefine, prin reacţii de aminoalchilare şi prin introducerea în moleculă a grupei cian.

Formarea legăturii  este reprezentată prin condensările aldehidelor şi cetonelor cu compuşi cu hidrogen activat de prezenţa în poziţia alfa a anumitor grupe cu efect — E, condensarea aldehidelor şi cetonelor cu compuşii cu hidrogen legat direct de anumite grupe cu efect — E, acţiunea compuşilor organometalici asupra aldehidelor, cetonelor şi esterilor, obţinerea alcoolilor prin acţiunea oxidului de carbon asupra compuşilor organoborici.

Studiul reacţiilor de obţinere a pinacolilor, a epoxizilor, a reacţiei de acilare şi formilare, precum şi studiul reacţiilor de condensare benzoinică, aciloinică şi de carboxilare formează subiecte ale unor capitole aparte. În continuare sînt prezentate reacţiile de formare a legăturii duble şi triple prin adiţia la acetilene, diene şi sisteme aromatice, prin eliminare şi alchilare, prin reacţii de dehidrohalogenare, dehalogenare, oxidarea hidrazonelor, dicetonelor şi scindare sau piroliză.

În final sînt prezentate reacţiile de scindare a legăturii carbon-carbon. Aceasta poate avea loc prin eliminarea de bioxid de carbon din grupa carboxil sau derivaţi, descompunerea cianhidrinelor, eliminarea de oxid de carbon din aldehide, cetoacizi, cracare termică a unor compuşi organici, scindare prin hidrogenare cu ozon, cu anhidrida cromică etc.

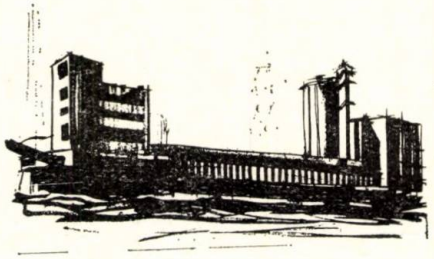
Pe lîngă aspectul teoretic, lucrarea cuprinde şi un număr însemnat de sinteze al celor mai importanţi şi reprezentativi compuşi organici.

Cartea conţine o bibliografie deosebit de bogată, concretizată în 2 148 de citate din literatura de specialitate.

Apariţia cărţii pune la dispoziţia celor interesaţi un material informativ valoros, pentru toţi cercetătorii chimişti.

Lucrarea apărută recent la noi în ţară se referă la aspecte noi în sinteza organică, constituind un aport valoros al literaturii de specialitate în limba română. În elaborarea acestei lucrări, autorii au fost conduşi de necesitatea de a pune la dispoziţia specialiştilor din domeniul chimiei, în general, şi al chimiei organice, în special, rezultatele obţinute în ultimii ani atît în cercetarea ştiinţifică, cît şi în industria chimică.

Prin volumul de material cuprins, precum şi prin materialul bibliografic deosebit de bogat şi adus la zi, cartea reprezintă o monografie completă din domeniul reacţiilor compuşilor organici. În cadrul celor 17 capitole principale, sînt expuse reacţii din chimia organică, clasificate după criteriul modificării legăturilor chimice, ţinînd seamă de natura reacţiei: adiţie, substituţie, eliminare, transpoziţie. Acest mod de prezentare permite să se trateze de la simplu la complex numeroasele reacţii chimice care duc la formarea legăturilor existente în diverşi compuşi organici şi la transformarea acestora. Astfel, după prezentarea unor consideraţii generale cu privire la reacţiile chimice ale compuşilor organici (reacţii de substituţie, de eliminare, de adiţie şi de transpoziţie), autorii se ocupă cu studiul formării legăturii carbon-hidrogen prin reacţiile de adiţie a hidrogenului la legături multiple şi reacţii de substituţie cu hidrogen a diferitelor elemente. La formarea legăturii carbon — halogen sînt arătate adiţia halogenilor la legături multiple carbon — carbon, adiţia acizilor halogenaţi la legături multiple carbon-carbon, adiţia acizilor halogenaţi la epoxizi, substituţia hidrogenului cu halogen, substituţia hidroxilului cu halogen, substituţia grupei carbonil cu halogen, substituţia grupei amino- cu halogen, reacţii de interschimb al halogenilor, reacţii de scindare şi reacţii de transpoziţie.



S. Daneş şi F. Daneş

EXTRACŢIA AMESTECURILOR DE ACIZI MINERALI CU ANIONIŢI LICHIZI

Dacă extracţia unui acid din soluţia sa în apă, prin tratare cu anioniţi lichizi, este o problemă relativ frecvent studiată în literatură [1, 2, 3], în schimb datele privind extracţia cu anioniţi lichizi a amestecurilor de acizi lipsesc cu desăvîrşire. Procesul de extracţie a amestecurilor de acizi prezintă un dublu interes tehnologic, şi anume atît din punctul de vedere al separării apă-acid (ca procedeu depoluant), cît şi al izolării acizilor puri din amestecul lor. Întrucît, în cazul primului obiectiv, anioniţii lichizi sînt concuraţi cu succes de anioniţii solizi (cel puţin în măsura în care este vorba de acizi minerali puternic disociaţi), lucrarea de faţă îşi propune studiul extracţiei cu anioniţi lichizi a acizilor din soluţii apoase mixte, mai ales în vederea celui de-al doilea obiectiv — separarea acizilor aflaţi iniţial în soluţie apoasă prin extracţie selectivă cu anioniţi lichizi. Autorii consideră utilizarea în acest scop a anioniţilor solizi ca fiind neraţională, deoarece studiile reţinerii acizilor minerali pe răşinile anionice de uz curent [4, 5] indică selectivităţi destul de mici ale procesului, variind, de exemplu, între 1,2 şi 2 pentru perechea HNO_3/H_2SO_4, la diluţii nu prea mari (concentraţii de peste 0,1 N).

În acelaşi timp, un studiu preliminar al extracţiei cu anioniţi lichizi a acizilor izolaţi [6] a arătat că se pot obţine coeficienţi de distribuţie suficient de mari într-o gamă largă de concentraţii şi că diferenţele între constantele de echilibru al repartiţiei acidului între apă şi extragent sînt suficient de mari pentru a presupune că extracţia acizilor din amestecurile lor va decurge selectiv.

Întrucît este de prevăzut că prezenţa unui acid va modifica coeficientul de distribuţie al celorlalţi acizi, s-a studiat distribuţia concomitentă a acizilor minerali între faza apoasă şi o fază organică, ultima constînd dintr-o soluţie de anionit lichid.

MODUL DE LUCRU. PARAMETRII STUDIAŢI

1. Stabilirea compoziţiei optime a fazei organice

Pe baza determinărilor precedente referitoare la extracţia acizilor izolaţi [6], s-a ales ca extragent anionic amina secundară Amberlite LA1—$(C_{12}H_{25})_2NH$, cu catenele alifatice ramificate la atomul de carbon legat direct de azot. Aminele secundare pot fi diluate cu solvenţi ieftini — în cazul nostru s-a folosit eterul de petrol —, pe cînd aminele primare necesită ca solvent amestecuri de hidrocarburi cu alcooli superiori [7], în caz contrar apărînd o tendinţă pronunţată de a forma emulsii în contact cu apa, chiar la concentraţii foarte mici ale aminei în faza organică (0,01 N). Aminele terţiare sînt adesea extragenţi mai buni decît cele secundare, obţinîndu-se coeficienţi de distribuţie mai mari, dar în cazul lor se menţionează în literatură o tendinţă de micşorare a diferenţelor dintre coeficienţii de distribuţie a diferitelor specii extrase, ceea ce reduce posibilităţile de separare prin extracţie selectivă. În acelaşi timp, bazele cuaternare de amoniu accesibile tehnologic manifestă o solubilitate relativ ridicată în apă, ceea ce duce la pierderi importante de extragent în timpul extracţiei din soluţii apoase. Toate aceste inconveniente apar într-o măsură mult mai mică în cazul aminelor secundare alifatice superioare cu catene ramificate. Determinări preliminare au arătat că apariţia unor faze terţe (precipitate de solvaţi ai sărurilor aminei) apare doar la concentraţii mari ale aminei în faza organică, putîndu-se lucra cu soluţii de amină de 65 g/l (ceea ce corespunde la 0,154 N). În acelaşi timp, emulsionarea nu are loc în cazul unei concentraţii totale a acizilor în faza apoasă, depăşind la echilibru 0,02 N.

Ca solvent a fost utilizat, în seria principală de determinări, eterul de petrol, deoarece soluţiile benzenice de anionit, superioare din punctul de vedere al gradului de extracţie, au manifestat o selectivitate a extracţiei mai redusă decît în cazul utilizării ca solvent al hidrocarburilor alifatice.

2. Compoziţia şi concentraţia fazei apoase iniţiale

Ca acizi minerali tipici şi intervenind frecvent în probleme tehnologice, acidul clorhidric, acidul azotic şi acidul sulfuric, aflaţi împreună cîte doi sau toţi trei, au fost aleşi ca obiect al separării prin extracţie.

Limita inferioară a concentraţiei totale iniţiale c_0^{in} este determinată de tendinţa de emulsionare, care devine puternică la concentraţii totale de echilibru c_0 sub 0,015 N. Limita superioară a mărimii c_0^{in} a fost stabilită pe baza necesităţii de a asigura un grad convenabil de extracţie η — cel puţin 50% — pentru mărimi convenabile ale raportului volumelor celor două faze (dacă $R = V_{org}/V_{aq}$ este situat în afara intervalului $0{,}2 \div 5$, au loc pierderi importante de faze prin antrenare şi, ca urmare, o micşorare a selectivităţii procesului tehnologic de separare). Întrucît, chiar la concentraţii mari ale soluţiei apoase, concentraţia acizilor minerali în faza organică, p, nu depăşeşte, în condiţiile de lucru stabilite la pct. 1, concentraţia de 0,3 N (dublul concentraţiei aminei) pentru amestecuri în care predomină H_2SO_4 şi 0,15 N, pentru amestecuri mai ales de acizi monobazici,

rezultă ca limită superioară a concentrației totale inițiale:

$$(c_0^{in})_{max} = \frac{P_{max} \cdot R_{max}}{\gamma_{min}} = \frac{0{,}15 \cdot 5}{0{,}5} = 1{,}5 \text{ N}$$

în cazul predominării HCl sau HNO_3, respectiv o valoare dublă în cazul în care predomină H_2SO_4. Deoarece ultimul acid se reține în general cel mai puțin, ca limită superioară a concentrației totale inițiale a acizilor în faza apoasă poate fi aleasă concentrația 2N.

Astfel, domeniul de concentrații inițiale, în care este rațională separarea acizilor minerali prin extracție cu anioniți lichizi, este situat între limitele 0,02 ÷ 2 N. La concentrații mai mici, este mai indicată separarea prin adsorbție (eventual, pe rășini schimbătoare de anioni) sau electrodializă, iar la concentrații ce depășesc limita superioară indicată, extracția devine mai puțin avantajoasă decît metodele de distilare, precipitare etc.

3. Condiții de lucru

Acestea au fost stabilite pe baza determinărilor din [6]: metoda de contactare—agitarea prin scuturare, timpul de contact de 30 min, temperatura de 25°C (ridicarea temperaturii nu modifică sensibil echilibrul de distribuție, însă duce la intensificarea pierderii de solvent). În condiții industriale, se pot adopta timpi de contact mai mici (după 10 min echilibrul este atins în proporție de 98—99%), respectiv o altă metodă de agitare nu prea violentă.

Pe baza determinărilor preliminare și a considerentelor expuse la punctele 1 și 2, s-a lucrat cu o fază organică de compoziție invariabilă — o soluție 65 g/l Amberlite LAI în eter de petrol, variind proporția între volumele fazelor (R = 0,2÷5), concentrația totală inițială a fazei apoase (0,02÷2 N) și compoziția acesteia, prin modificarea proporției între cei doi sau trei acizi.

4. Determinări analitice

Concentrațiile de echilibru au fost stabilite prin separarea fazelor, urmată de dozarea fiecărui anion în fiecare fază: în faza apoasă direct, iar în faza organică după reextracție cu o soluție apoasă de NaOH 0,1 N.

Dozarea HCl s-a făcut în prezența acizilor NHO_3 și H_2SO_4, utilizînd o corecție determinată experimental pentru prezența H_2SO_4, prin titrare cu azotat mercuric, în prezență de difenilcarbazonă—soluție alcoolică 1% ca indicator, la pH = 2÷3. Dozarea HNO_3 s-a făcut printr-o metodă Kjeldal, iar doza-

Tabela 1

REȚINEREA ACIZILOR MINERALI DIN SOLUȚIE APOASĂ MIXTĂ PE AMBERLITE LAI (SOLUȚIE ÎN ETER DE PETROL CONC. 65 g/l) LA 25C°

Nr. det.	Conc. în fază apoasă, mol/l			Conc. experimentate în fază organică, mol/l			Concentrații teoretice în fază organică, mol/l					$10^4 l$
	10^3c_1	10^3c_2	10^3c_3	10^4p_1	10^4p_2	10^4p_3	10^4p_1	10^4p_2	$10^4p'_3$	$10^4p''_3$	10^4p_3	
1	2,5	6,6	6,7	67	1 380	52	65,7	1 319	17	37,7	54,7	43,4
2	2,3	2,6	8,5	104	930	190	109,5	965	38,2	162,1	200,3	82,7
3	15,2	2,4	2,7	630	730	50	616	753	11,3	37,9	49,2	65,4
4	6,3	4,8	5,6	200	1 220	64	196,5	1 165	17	44,7	61,7	52,4
5	10,3	0	5,9	790	0	335	778	0	43,4	286,2	329,6	128,5
6	27	0	11,4	1 140	0	230	1 108	0	84,3	147	231,3	34,0
7	15,5	13,3	6,9	200	1 270	21	194	1 282	13,93	8,4	22,33	11,8
8	8,2	2,3	18,7	310	680	310	307,6	668,9	116,2	196,3	313,5	33,0
9	13,5	2,6	16,8	454	660	235	448	666	95,7	137	232,7	28,0
10	21	11	32	274	1 095	137	268	1 080	106,4	33,4	139,8	6,11
11	33	31	17	182	1 330	30	180,8	1 311	26,5	13,4	29,9	2,515
12	52	0	25	1 190	0	241	1 181	0	161	84,2	245,2	10,18
13	36	12	22	405	1 000	84	395	1 017	65,2	18	83,2	5,39
14	28	25	47	163	1 170	119	177	1 212	105	11,25	116,25	2,09
15	52	50	23	182	1 280	33	179	1 310	29,4	1,64	31,04	1,09
16	73	0	36	1 210	0	275	1 188	0	211	61,1	272,1	5,39
17	28	22	47	198	1 195	127	196	1 175	114,5	13,7	128,2	2,34
18	85	32	41	374	1 075	86	372	1 066	79,1	4,35	83,45	1,072
19	133	12,5	26	835	600	78	831	606	70,4	5,9	76,3	1,637
20	60	0	65	970	0	545	985	0	442	97,2	539,2	4,31
21	23	15	79	200	1 040	262	206	1 027	230	27	257	2,29
22	52	48	49	181	1 270	77	179	1 259	74,8	3,3	78,1	0,859
23	95	0	96	950	0	520	927	0	502	45	547	1,743
24	43	0	121	530	0	865	543	0	787	94	881	2,32
25	193	12,2	44	955	455	122	939	449	123	5,2	128,2	0,824
26	23	10,5	122	198	672	571	201	679	548	45	593	1,622
27	49	45	98	175	1 200	175	168	1 160	180,2	5,6	185,8	0,611

ci — concentrația acidului în faza apoasă

pi — concentrația acidului legat în faza organică

i — 1,2,3 pentru: HCl, HNO_3, respectiv H_2SO_4

p'_3 — concentrația monosulfatului aminei (BH_2SO_4) în faza organică

p''_3 — concentrația disulfatului aminei ($B_2H_2SO_4$) în faza organică

l — concentrația aminei bază nelegată în faza organică.

rea H_2SO_4 s-a făcut indirect, prin determinarea complexonometrică a excesului de bariu rămas după precipitarea $BaSO_4$ (titrare cu $MgCl_2$ a excesului de complexon). Deoarece precipitatul de $BaSO_4$ reține oarecari cantități de ioni Cl^- și NO_3^-, dozările acestor ioni nu s-au făcut în filtratul rămas de la precipitarea sulfatului, ci în probe alicote din soluția inițială.

Concentrațiile sărurilor $(BH)\cdot HSO_4$ și $(BH)_2\cdot SO_4$ în faza organică au fost determinate indirect din capacitatea volumetrică a fazei organice (P) și concentrațiile acizilor HCl, HNO_3 și H_2SO_4 total reținuți (p_1, p_2 respectiv p_3), cu ajutorul dependențelor funcționale bazate pe analiza izotermelor de extracție ale acizilor individuali redate în [6].

REZULTATE EXPERIMENTALE

În coloanele 2÷7 ale tabelei 1 sînt prezentate datele de echilibru al unui număr de 27 de determinări experimentale, efectuate în condițiile arătate. Datele sînt grupate în jurul a șase valori aproximative ale concentrației totale de echilibru în faza apoasă ($c_0 = \Sigma\, c_i\, \nu_i$, unde ν_i este bazicitatea acidului; c_i — concentrația sa în faza apoasă, iar indicii numerici 1, 2, 3 se referă la HCl, HNO_3, respectiv H_2SO_4): 22, 48, 97, 146, 196 și 285 mval/l.

Din datele experimentale prezentate rezultă următoarele: — Concentrația totală p_0 a acizilor reținuți în faza organică ($p_0 = \Sigma\, \nu_i p_i$, unde p_i sînt concentrațiile individuale ale acizilor în faza organică) variază în măsură relativ mică: de la 0,14 la 0,30 mol/l, creșterea valorii p_0, fiind determinată nu atît de creșterea acidității totale c_0 a soluției apoase, cît de creșterea proporției de acid sulfuric; în concluzie, faza organică este deja practic saturată chiar la concentrațiile de lucru cele mai mici (c_0 = 0,02 N).

— Sorbția are un caracter concurențial: la o concentrație constantă a unui acid în soluție apoasă, prezența altui acid reduce în toate cazurile cantitatea extrasă din primul acid. Aceasta rezultă din compararea datelor din tabela 1 cu datele de extracție a acizilor izolați, prezentate în [6]. Astfel (determinarea nr. 5, tabela 1), unei faze apoase de echilibru cu c_1 = 10,3 mmol/l și c_3 = 5,9 mmol/l îi corespunde o fază

Tabela 2

SELECTIVITATEA SEPARĂRII ACIZILOR CLORHIDRIC, AZOTIC ȘI SULFURIC LA REȚINEREA LOR CONCOMITENTĂ PE ANIONIT AMBERLITE LA1 (SOLUȚIE ÎN ETER DE PETROL, CONC. 65 g/l) LA 25°C

Nr. det.	$10^3 c_0$ val/l	Fracții echivalente în fază apoasă			$10^3 p_0$ val/l	Fracții echivalente în fază organică			Selectivități		
		$10^2 X_1$	$10^2 X_2$	$10^2 x_3$		$10^2 y_1$	$10^2 y_2$	$10^2 y_3$	S_{21}	S_{23}	S_{13}
1	22,5	11,1	29,3	59,6	155,1	4,3	89	6,7	7,82	27,1	3,44
2	21,9	10,5	11,9	77,6	141,4	7,4	65,8	26,8	7,83	16,0	2,04
3	23,0	66,1	10,4	23,5	146,0	43,1	50,1	6,8	7,38	16,6	2,26
4	22,3	28,3	21,6	50,1	154,8	12,9	78,8	8,3	8,01	22,1	2,76
5	22,1	46,8	0	53,2	146,0	54,2	0	45,8	—	—	1,34
6	49,8	54,9	0	45,1	150,0	69,3	0	30,7	—	—	1,85
7	42,6	36,3	31,2	32,5	151,2	13,2	84,0	2,8	7,39	31,2	4,24
8	47,9	17,1	4,8	78,1	161,0	19,3	42,2	38,5	7,80	17,9	2,29
9	49,7	27,2	5,3	67,5	158,4	28,7	41,6	29,7	7,47	17,8	2,40
10	96	21,9	11,4	66,7	164,3	16,7	66,6	16,7	7,65	23,3	3,05
11	98	33,7	31,6	34,7	157,2	11,6	84,6	3,8	7,77	24,5	3,17
12	102	51	0	49	167,2	71,1	0	28,9	—	—	2,37
13	92	39,2	13,1	47,7	157,3	25,7	63,6	10,7	7,41	20,3	2,73
14	147	19,1	17,0	63,9	157,1	10,4	74,4	15,2	8,04	17,6	2,19
15	148	35,3	33,7	31,0	152,8	11,9	83,8	4,3	7,40	17,9	2,44
16	145	50,3	0	49,7	176,0	68,7	0	31,3	—	—	2,17
17	144	19,5	15,3	65,2	164,7	12,0	72,6	15,4	7,73	20,1	2,61
18	199	42,7	16,1	41,2	162,1	23,0	66,4	10,6	7,67	16,0	2,10
19	197,5	67,4	6,3	26,3	159,1	52,6	37,7	9,7	7,69	16,2	2,11
20	190	31,6	0	68,4	206,0	47,1	0	52,9	—	—	1,92
21	196	11,7	7,7	80,6	176,4	11,3	59,0	29,7	7,94	20,8	2,63
22	198	26,3	24,2	49,5	160,5	11,3	79,1	9,6	7,62	16,9	2,23
23	287	33,1	0	66,9	199,0	47,7	0	52,3	—	—	1,83
24	285	15,1	0	84,9	226,0	23,5	0	76,5	—	—	1,64
25	293,2	65,7	4,2	30,1	164,4	57,7	27,5	14,8	7,47	13,3	1,79
26	277,5	8,3	3,8	87,9	201,2	9,8	33,3	56,9	7,41	13,6	1,82
27	290	16,9	15,5	67,6	172,5	10,1	69,6	20,3	7,50	14,9	1,99

x_1, x_2, x_3 — fracțiile echivalente ale acizilor HCl, HNO_3 și H_2SO_4 în faza apoasă, la echilibru.

y_1, y_2, y_3 — fracțiile echivalente ale acizilor HCl, HNO_3 și H_2SO_4 în faza organică, la echilibru.

c_0, val/l — concentrația totală la echilibru a acizilor, în faza apoasă.

p_0, val/l — concentrația totală la echilibru, a acizilor în faza organică

$S_{21} = \frac{y_2}{y_1} \cdot \frac{x_1}{x_2}$ — selectivitatea reținerii în faza organică a HNO_3 în comparație cu HCl.

$S_{23} = \frac{y_2}{y_3} \cdot \frac{x_3}{x_2}$ — selectivitatea reținerii în faza organică a HNO_3 în comparație cu H_2SO.

$S_{13} = \frac{y_1}{y_3} \cdot \frac{x_3}{x_1}$ — selectivitatea reținerii în faza organică a HCl în comparație cu H_2SO_4.

organică conținînd la 1 l, 79 mmol HCl și 33,5 mmol H_2SO_4, pe cînd la extracția din soluții de acizi izolați avînd aceleași concentrații s-au obținut concentrații în faza organică de 114 mmol HCl/l, respectiv 53 mmol H_2SO_4/l. În consecință, calculul extracției din amestecuri de acizi nu se poate face prin utilizarea directă a valorilor experimentale obținute la extracția acizilor izolați.

Pentru aprecierea selectivității extracției celor trei acizi minerali în diferite condiții, a fost întocmit, pe baza datelor experimentale, tabela 2, în care se prezintă variația selectivității reținerii celor trei perechi de acizi, în funcție de concentrație și compoziție. Concentrația globală a soluției este caracterizată de valoarea c_0, iar compoziția fazei apoase este caracterizată prin fracțiile echivalente în faza apoasă, x_i, definite prin relația:

$$x_i = \frac{c_i v_i}{c_0} \tag{1}$$

Selectivitatea este caracterizată prin coeficientul de selectivitate, definit ca raport al coeficienților de distribuție:

$$S_{ij} = \frac{y_i}{x_i} \Big/ \frac{y_j}{x_j}, \tag{2}$$

astfel încît valori $S_{ij} > 1$ indică o reținere mai bună în faza organică a acidului i în comparație cu acidul j, extracția fiind cu atît mai selectivă, cu cît S_{ij} (sau $1/S_{ij}$, dacă $S_{ij} < 1$) este mai mare, în cazul extracției total neselective corespunzînd valoarea $S_{ij} = 1$. Fracția echivalentă a acidului în faza organică y_i ($i = 1, 2, 3$) este dată de relația:

$$y_i = \frac{p_i v_i}{p_0} \tag{3}$$

Analiza datelor de selectivitate prezentate arată următoarele:

— Acidul azotic este mai bine extras decît acidul clorhidric, iar acesta mai bine decît acidul sulfuric. Deosebirile de selectivitate cele mai mari sînt între H_2SO_4 și HNO_3, urmînd perechea HNO_3/HCl, iar selectivitatea cea mai mică este cea a extracției perechii HCl/H_2SO_4.

— Influența diferiților factori asupra selectivității nu poate fi exact calculată pe baza datelor experimentale prezentate, din cauza numărului mare de variabile independente (minimum trei parametri, de exemplu: concentrația c_0 și două dintre fracțiile echivalente x_{ij}). Aceasta face necesară elaborarea unui model al extracției din amestecuri, model ce va fi considerat satisfăcător în măsura concordanței sale cu datele experimentale. Abia pe baza acestui model vor putea fi trase concluzii cantitative despre influențele diverșilor factori menționați asupra selectivității extracției.

MODELUL EXTRACȚIEI CU ANIONIT LICHID A AMESTECURILOR DE ACIZI

Pentru explicarea rezultatelor experimentale obținute la extracția cu anioniți lichizi ai amestecurilor de HCl, HNO_3 și H_2SO_4 din faza apoasă, s-a plecat de la următoarele premize:

1) acizii se rețin în faza organică sub forma sărurilor simple BHA, iar — în cazul H_2SO_4 — și al sării BH_2A, unde B și A reprezintă baza (amina liberă), respectiv anionul acidului;

2) nu se formează săruri mixte ale aminei cu doi sau trei acizi;

3) „sărurile" aminei nu sînt disociate;

4) atît amina, cît și sărurile sale sînt insolubile în faza apoasă;

5) amina liberă, ca și sărurile sale, nu prezintă tendință de asociere, găsindu-se în soluție în formă monomeră (rezultate analoge se obțin, de altfel, dacă se pleacă de la o ipoteză mai largă, și anume aceea a unui grad de polimerizare diferit de 1, dar egal — la o concentrație totală de amină dată — pentru toate sărurile, ca și pentru baza liberă);

6) coeficienții de activitate ai aminei bază și ai sărurilor aminei sînt egali cu 1.

Ipotezele 1 și 3÷6 au fost confirmate de studiul precedent [6] asupra extracției acizilor izolați.

În condițiile modelului elaborat, dependența selectivității de compoziție și concentrație poate fi determinată cantitativ rezolvînd concomitent sistemul de ecuații:

$$P = p_1 + p_2 + p'_3 + 2p''_3 + l \tag{4}$$

$$p_3 = p'_3 + p''_3 \tag{5}$$

$$p_1 = K_1 l a_1 \tag{6a}$$

$$p_2 = K_2 l a_3 \tag{6b}$$

$$p'_3 = K'_3 l a_3 \tag{6c}$$

$$p''_3 = K''_3 l^2 a_3 \tag{6d}$$

$$a_1 = c_1 c_H f_1^2 \tag{7a}$$

$$a_2 = c_3 c_H f_2^2 \tag{7b}$$

$$a_3 = c_3 c_H^2 f_3^3 \tag{7c}$$

în care:

p'_3 și p''_3 sînt concentrațiile sărurilor $BH \cdot HSO_4$, respectiv $(BH)_2SO_4$ în faza organică;

a_i — activitățile celor trei acizi în faza apoasă în $(moli)^{z+1}(l)^{-z-1}$ (unde z este valența anionului corespunzător);

f_i — coeficienții de activitate ai acizilor în faza apoasă, în scara molară;

l — concentrația aminei bază rămasă necombinată;

P — concentrația totală a aminei în faza organică;

c_H — concentrația ionilor de hidrogen în faza apoasă:

$$c_H = c_1 + c_2 + 2c_3 = c_0 \tag{8}$$

Ecuațiile (4) și (5) reprezintă bilanțurile de concentrații ale aminei și, respectiv, acidului sulfuric în faza organică, iar ecuațiile (6a÷6d) corespund legii acțiunii maselor, aplicată proceselor de extracție:

$$HCl_{aq} + B_{org} \rightleftharpoons (BH) \cdot Cl_{org} \tag{I}$$

$$HNO_{3\,aq} + B_{org} \rightleftharpoons (BH) \cdot NO_{3\,org} \tag{II}$$

$$H_2SO_{4\,aq} + B_{org} \rightleftharpoons (BH) \cdot HSO_{4\,org} \tag{III}$$

$$H_2SO_{4\,aq} + 2B_{org} \rightleftharpoons (BH) \cdot SO_{4\,org} \tag{IV}$$

Pentru utilizarea practică a modelului propus a fost necesară stabilirea dependenței de concentrație

și compoziție a coeficienților de activitate f_i, în cazul existenței concomitente în soluție apoasă a celor trei acizi. Pentru această dependență nu există date în literatura de specialitate găsindu-se, de obicei, numai date referitoare la soluția unui singur acid [8]. A fost, deci, nevoie în subsidiar de elaborarea unui alt model, adecvat calculării coeficienților de activitate în soluție apoasă de electroliți micști, din coeficienții de activitate ai electroliților puri.

MODEL PENTRU DEPENDENȚA DE CONCENTRAȚIE ȘI COMPOZIȚIE A COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE ÎN SOLUȚII MIXTE DE ELECTROLIȚI

Modelul pe care îl propunem admite, pentru coeficienții de activitate f_i^0 ai electroliților puri, o relație de tipul:

$$\lg f_i^0 = -T_i(\mu) + A_i c_i \tag{9}$$

în care primul termen $T(\mu)$ nu depinde de concentrație, ci numai de tăria ionică μ, iar constanta A_i este independentă, atît de concentrație, cît și de tăria ionică.

Pentru $T(\mu)$, teoria lui Debye și Hückel admite, în aproximarea de ordinul 1, o expresie de forma:

$$T_i(\mu) = \frac{B' z_i \cdot z_i' \sqrt{\mu}}{1 + B_i \sqrt{\mu}} \tag{10}$$

unde:

- B' este o constantă depinzînd doar de proprietățile solventului (pentru apă la 25°C se obține $B' = 0{,}5115\ l^{1/2}\,mol^{-1/2}$);
- B_i — o constantă caracterizînd dimensiunile ionului solvatat;
- z_i și z_i' sînt valențele celor doi ioni ai electrolitului.

În [6] se arată că dependența experimentală $\lg f_i^0(c_i)$ (obținută prin trecerea din scara molală în scara molară de activități a datelor tabelate în [8]) este bine satisfăcută, pentru HCl și HNO_3, de relațiile (9) și (10), dacă se adoptă următoarele valori ale constantelor:

$B_1 = 1{,}47\ l^{1/2}\cdot mol^{-1/2}$; $A_1 = 0{,}121\ l\cdot mol^{-1}$ (HCl) și

$B_2 = 1{,}53\ l^{1/2}\cdot mol^{-1/2}$; $A_2 = 0{,}074\ l\cdot mol^{-1}$ (HNO_3).

Pentru acidul sulfuric nu s-a putut obține o dependență de acest tip, probabil, din cauza disocierii în trepte a acidului. În domeniul de concentrații $c = 0{,}02 \div 0{,}3$ N care interesează, s-a stabilit că pentru H_2SO_4 se verifică relativ bine o dependență conținînd un termen suplimentar, independent de concentrație sau de tăria ionică, și anume:

$$\lg f_3^0 = -\frac{0{,}5115 \cdot 2\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}5\sqrt{\mu}} + 0{,}025 + 0{,}150\ c_3$$

Pe de altă parte, se observă că valorile constantei dimensiunilor ionului solvatat sînt relativ apropiate pentru toți trei acizii (1,5 pentru H_2SO_4, 1,47 pentru HCl și 1,53 pentru HNO_3), astfel încît în continuare se adoptă pentru toți acizii valoarea comună: $B_i' = 1{,}5$. Pentru toți cei trei acizi $z' = z_H = 1$.

În acest fel, activitatea soluțiilor pure de electroliți este caracterizată pentru toți cei trei acizi din relația (9), împreună cu relația:

$$T_i(\mu) = \frac{B' z_i \sqrt{\mu}}{1 + B\sqrt{\mu}} + A_{i0} \tag{11}$$

unde $B' = 0{,}5115\ l^{1/2}\cdot mol^{-1/2}$; $B = 1{,}5 \cdot l^{1/2}\cdot mol^{-1/2}$; $A_{10} = 0$; $A_{20} = 0$; $A_{30} = 0{,}025$, iar valorile constantelor A_i din ecuația (9) sînt: $A_1 = 0{,}121 \cdot l \cdot mol^{-1}$; $A_2 = 0{,}074 \cdot l \cdot mol^{-1}$; $A_3 = 0{,}150 \cdot l \cdot mol^{-1}$.

Pentru coeficienții de activitate în soluții mixte de electroliți, se admite o dependență liniară de concentrația fiecăreia dintre speciile de electroliți prezente:

$$\lg f_i = T_i(\mu) + \sum_{j=1}^{N} A_{ij} \cdot c_j \tag{12}$$

$j = 1, 2, \ldots, N$,

unde:

- N este numărul de electroliți din soluție (aici $N = 3$);
- A_{ij} — un coeficient care depinde de natura electroliților i și j;
- T_i — dat de relația (11).

Pentru constanta A_{ii} se obține ușor, din confruntarea relației (9) cu relația (12), în care se introduce $c_j = c_i$ $(i = j)$ și $c_j = 0$ $(i \neq j)$:

$$A_{ii} = A_i \tag{13}$$

Pentru a putea exprima, însă, coeficienții de interacțiune dintre electroliții diferiți (A_{ij}, $i \neq j$) în funcție de coeficienții cunoscuți, se pleacă de la conceptul calitativ al lui Glueckauf [9], conform căruia interacțiunile din soluție se exercită numai între ioni de semn contrar, dar nu între ioni de același semn. Pentru coeficienții F_i de activitate ai ionilor (indicii 1, 2, 3 referindu-se acum la anionii Cl^-, NO_3^-, respectiv SO_4^{2-}) vor fi, deci, valabile relațiile:

$$\lg F_i = -\frac{B' \cdot z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B\sqrt{\mu}} + A_{i0}' + D_i c_H \tag{14}$$

$$\lg F_H = -\frac{B'\sqrt{\mu}}{1 + B\sqrt{\mu}} + \sum_{j=1}^{3} E_j \cdot c_j \tag{15}$$

unde A_{i0}', D_i, E_j depind doar de natura ionului respectiv.

Coeficienții de activitate medii ai electroliților sînt, însă, legați de coeficienții de activitate F_i și F_H ai ionilor componenți prin relațiile:

$$\lg f_i = \frac{z_i \lg F_H + \lg F_i}{z_i + 1}$$

în care, substituind F_H și F_i din relațiile (14) și (15), ca și c_H din relația (8), rezultă:

$$\lg f_i = -\frac{B \cdot z_i \sqrt{\mu}}{1 + B\sqrt{\mu}} + \frac{A_{i0}}{z_i + 1} + \frac{1}{z_i + 1} \sum_{j=1}^{3} (D_i z_j + E_j z_i)\, c_j \tag{16}$$

de unde, prin comparare cu (12), rezultă:

$$A_{ij} = \frac{D_i z_j + E_j z_i}{z_i + 1}, \tag{17}$$

iar din particularizarea pentru f_i^0: se obține

$$A_{ii} = A_i = \frac{(D_i + E_i)\, z_i}{z_i + 1} \tag{18}$$

Pentru a obține $A_{ij} = f(A_i)$, se pleacă de la o ipoteză suplimentară asupra relației dintre E_i și D_i, și anume se presupune (aceștia fiind coeficienți de interacțiune în sensuri contrare) că E_i și D_i sînt

egali cu aceeași constantă F_i, înmulțită cu sarcina ionului care exercită interacțiunea. În acest caz:

$$D_i = F_i \cdot z_H = F_i \text{ și } E_i = F_i \cdot z_i \quad (19)$$

sau, introducînd aceste relații în (18):

$$A_i = \frac{(F_i + z_i F_i) z_i}{z_i + 1}$$

de unde: $F_i = \frac{A_i}{z_i}$ sau, înlocuind în (19):

$$D_i = \frac{A_i}{z_i} \text{ și } E_i = A_i \quad (20)$$

Înlocuind aceste valori în (17), rezultă:

$$A_{ij} = \frac{A_i \cdot \frac{z_j}{z_i} + A_j z_i}{z_i + 1}, \; i = 1,2,3 \text{ și } j = 1,2,3 \quad (21)$$

Cu ajutorul relației (15) și a valorilor A_i prezentate, se calculează: $10^3 \cdot A_{12} = 98$; $10^3 \cdot A_{32} = 196$; $10^3 \cdot A_{21} = 98$; $10^3 \cdot A_{23} = 149$; $10^3 \cdot A_{31} = 106$ și $10^3 \cdot A_{32} = 74$, de unde înlocuind aceste valori, A_{ii} din relația (13) și valorile A_{i0} prezentate, se obțin pentru f_i (relația (11) și (12)) dependențele:

$$\lg f_1 = -\frac{0{,}5115\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}5\sqrt{\mu}} + 0{,}121\, c_1 + 0{,}098\, c_2 + 0{,}196\, c_3 \quad (22a)$$

$$\lg f_2 = -\frac{0{,}5115\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}5\sqrt{\mu}} + 0{,}098\, c_1 + 0{,}074\, c_2 + 0{,}149\, c_3 \quad (22b)$$

$$\lg f_3 = -\frac{1{,}023\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}5\sqrt{\mu}} + 0{,}106\, c_1 + 0{,}074\, c_2 + 0{,}150\, c_3 + 0{,}025 \quad (22c)$$

unde $\mu = c_1 + c_2 + 3c_3$ (23)

Valorile constantelor K_1, K_2, K_3 și K_3' sînt cele obținute în [6] (aici numeric diferite, din cauza raportării la 1 l solvent în loc de g anionit lichid): $K_1 = 3{,}6 \cdot 10^4$ l²mol⁻²; $K_2 = 2{,}8 \cdot 10^5$ l²mol⁻²; $K_3' = 2{,}5 \cdot 10^5$ l³mol⁻³; $K_3' = 1{,}31 \cdot 10^8$ l⁴mol⁻⁴, iar concentrația totală a aminei $P = 0{,}154$ mol/l. Cu valorile K și P prezentate și cu relațiile (22) pentru coeficienții de activitate, se poate determina din sistemul de ecuații (4÷8) dependența selectivității de concentrație și compoziție, precum și concentrația fiecărui tip de sare a aminei, la orice concentrație și compoziție a fazei apoase. Coloanele 8÷12 din tabela 1 prezintă valorile concentrațiilor în faza organică, calculate în funcție de valorile (c_1, c_2 și c_3), experimentale cu ajutorul modelului propus. Confruntarea cu valorile determinate experimental din aceeași tabelă arată că modelul prezentat se verifică cu o precizie satisfăcătoare.

SELECTIVITATEA DISTRIBUȚIEI PERECHII DE ACIZI HNO_3 – HCl

Utilizînd relațiile menționate s-a găsit pentru coeficientul de selectivitate $S_{21} = y_2 x_1 / y_1 x_2$ relația:

$$\lg S_{21} = 0{,}891 - 10^{-3} \cdot c_0 (47 + x_2 - x_1) \quad (24)$$

din care rezultă că:

— În primă aproximație, efectul compoziției — inclusiv al proporției de acid sulfuric — asupra selectivității comparative a celor doi acizi este neglijabil, variația compoziției ducînd la o variație relativă extremă a lui S_{21} de $4{,}6 \cdot 10^{-3}\, c_0$ (ceea ce reprezintă mai puțin de 0,1% la concentrația $c_0 = 0{,}2$ N).

— Variația selectivității cu aciditatea totală a soluției apoase este relativ puțin pronunțată, deși este vizibil un efect de scădere a selectivității o dată cu creșterea concentrației soluției, după cum rezultă din tabela 3.

Tabela 3

EFECTUL CONCENTRAȚIEI TOTALE A ACIZILOR ÎN FAZA ORGANICĂ ASUPRA SELECTIVITĂȚII REȚINERII COMPARATE A ACIZILOR AZOTIC ȘI CLORHIDRIC ÎN FAZA ORGANICĂ

c_0, val/l	0	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
S_{21}	7,80	7,78	7,76	7,72	7,64	7,56	7,48	7,40

SELECTIVITATEA DISTRIBUȚIEI PERECHII DE ACIZI HCl–H_2SO_4

Coeficientul de selectivitate pentru reținerea comparativă a acidului clorhidric și sulfuric în faza organică, $S_{13} = y_3 x_1 / y_1 x_3$, poate fi exprimat explicit în funcție de aciditatea totală a soluției apoase, c_0, și de două dintre fracțiile echivalente independente din această fază; autorii au ales în acest sens x_2 și x_3.

Relația obținută pentru selectivitatea S_{13}, pe baza modelului prezentat, este:

$$c_0 x_3 (K_1 f_1^2 - K' f_3^3 c_0 S_{13})^2 + K'' f_3^3 S_{13} (K_1 f_1^2 - K' f_3^3 c_0 S_{13}) \cdot [0{,}5 K' f_3^3 x_3 c_0^3 + K_2 f_2^2 x_2 c_0^2 + 1 + K_1' f_1^2 c_0^2 (1 - x_2 - x_3)] - P K'' f_3^3 S_{13}^2 = 0 \quad (25)$$

unde f_1, f_2, f_3 depind, la rîndul lor, de compoziție și concentrație, conform relațiilor (22 *a*, *b*, *c*).

Rezolvarea ecuației pătratice (25) în S_{13} permite punerea în evidență a efectului diferitelor variabile ale procesului asupra selectivității. Astfel, efectul variației proporției între acidul clorhidric și sulfuric asupra selectivității reținerii acestor doi acizi a fost calculat cu ajutorul relației (25), pentru o aciditate totală 0,1 N a soluției apoase, la diverse proporții de HNO_3 în amestec (tabela 4).

Tabela 4

VARIAȚIA SELECTIVITĂȚII COMPARATE A REȚINERII ACIZILOR CLORHIDRIC ȘI SULFURIC ÎN FAZA ORGANICĂ, ÎN FUNCȚIE DE PROPORȚIA CELOR DOI ACIZI; $C_0 = 0{,}1$ N

x_3	S_{13} pentru $x_2 = 0$	S_{13} pentru $x_2 = 0{,}1$	S_{13} pentru $x_2 = 0{,}3$
0	2,44	2,71	2,96
0,1	2,43	2,72	2,98
0,2	2,40	2,72	3,02
0,3	2,37	2,73	3,05
0,4	2,32	2,73	3,08
0,5	2,28	2,73	3,11
0,6	2,22	2,72	3,14
0,7	2,14	2,71	3,16
0,8	2,08	2,70	—
0,9	2,01	2,67	—
1	1,87	—	—

Variația selectivității cu proporția celor doi acizi este redată în figura 1, de unde rezultă că influența

proporţiei celor doi acizi asupra selectivităţii reţinerii lor are sensuri diferite, în funcţie de proporţia celui de-al treilea acid — acidul azotic — aflat în amestec: la concentraţii mici de acid azotic, acidul clorhidric este cu atît mai bine reţinut de faza organică, cu cît raportul între concentraţiile de acid clorhidric şi sulfuric este mai mare, pe cînd la concentraţii mai mari de acid azotic selectivitatea reţinerii acidului clorhidric faţă de acidul sulfuric creşte o dată cu proporţia de acid sulfuric. De aceea, pentru a avea o imagine de ansamblu a influenţei compoziţiei fazei apoase asupra selectivităţii, s-a construit diagrama ternară de echiselectivitate a reţinerii acidului clorhidric şi acidului sulfuric, la aciditate totală 0,1 N a fazei apoase. Pentru calcularea punctelor diagramei s-a plecat de la sistemul de ecuaţii (22 *a*, *b*, *c*) şi (25), rezolvîndu-l în raport cu x_2, cu S_{13} şi x_3 ca parametri variabili. Deoarece ecuaţiile sînt transcendente şi implicite în raport cu x_2, rezolvarea a fost efectuată prin aproximări succesive în cele patru ecuaţii. Datele de echiselectivitate obţinute au fost reprezentate în graficul ternar din figura 2.

Din analiza valorilor selectivităţii rezultă că:

1. Variaţia selectivităţii S_{13} cu compoziţia este relativ importantă: valorile maximă şi minimă sînt 3,26, respectiv 1,87, şi sînt atinse, ambele, pentru compoziţii ale sistemului în care $x_1 = 0$ (şi anume, $x_3 = 0{,}35$, respectiv $x_3 = 1$).

2. Influenţa concentraţiilor diverşilor acizi (exprimate în fracţii echivalente, la o aciditate totală constantă) este diferită în diferitele regiuni ale sistemului. Analiza diagramei de echiselectivitate arată că, la variaţia fracţiei echivalente a unui acid (menţinînd constantă proporţia celorlalţi doi acizi), ca şi

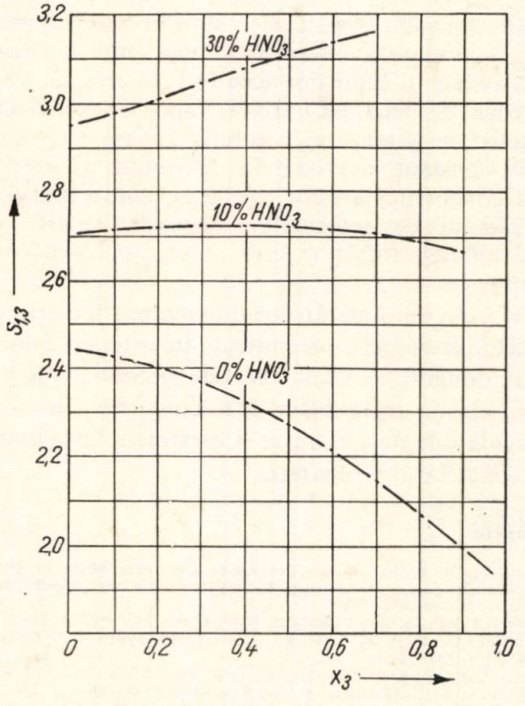


Fig. 1. Variaţia selectivităţii comparate a reţinerii HCl şi H_2SO_4 în faza organică în funcţie de proporţia celor doi acizi, pentru diferite concentraţii de HNO_3.

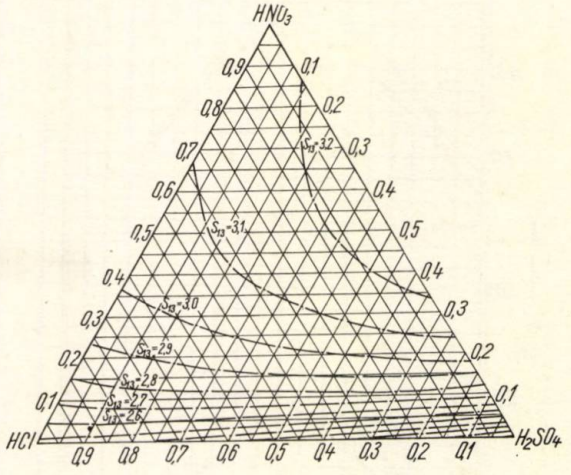


Fig 2. Curbe de echiselectivitate la reţinerea comparată a HCl şi H_2SO_4 între fazele apoasă şi organică, la $c_0 = 0{,}1$ N.

la variaţia proporţiei a doi acizi (în condiţiile menţinerii constante a fracţiei echivalente a celui de-al treilea acid), selectivitatea prezintă diferite tipuri de variaţie — monotonă sau extrem, intensă sau slabă. Important este, în special, efectul exercitat asupra selectivităţii HCl/H_2SO_4, prin prezenţa acidului azotic în sistem, efect deosebit de intens mai ales în zona concentraţiilor mici de acid azotic, şi efectul exercitat asupra aceleiaşi selectivităţi de proporţia x_1/x_3 în domeniul concentraţiilor mici de acid sulfuric. Astfel, o modificare de 10% a proporţiei acizilor duce la o variaţie a selectivităţii de numai 0,02 în partea superioară a diagramei, la o variaţie de 0,25 în partea inferioară-stîngă a diagramei şi la o variaţie de 0,9 în partea inferioară-dreaptă a diagramei. În condiţiile practice ale separării acizilor, faza apoasă va conţine, de altfel, cantităţi de acid azotic mai mici decît cele de acid clorhidric şi sulfuric, deoarece acidul azotic este puternic reţinut de către faza organică, ceea ce corespunde tocmai părţii inferioare ($x_2 < 0{,}15$) a diagramei; de aici se conchide că nu se poate neglija în niciun caz efectul prezenţei acidului azotic asupra selectivităţii distribuţiei celorlalţi doi acizi.

La o compoziţie constantă a fazei apoase (valori x_1, x_2, x_3 date), selectivitatea comparată a reţinerii acidului clorhidric faţă de acidul sulfuric depinde şi de aciditatea totală, c_0, a fazei apoase. Această dependenţă poate fi obţinută, de asemenea, din sistemul de ecuaţii (22 *a*, *b*, *c*) şi (25). Au fost astfel calculate valorile selectivităţii S_{13} în funcţie de aciditatea totală, la două compoziţii constante date, şi anume 10% HCl — 10% HNO_3 — 80% H_2SO_4 şi 70% HCl — 10% HNO_3 — 20% H_2SO_4, corespunzînd compoziţiilor celor mai probabile ale fazei apoase în două situaţii de importanţă practică mai mare, şi anume la purificarea unei soluţii apoase de acid sulfuric prin tratare cu anionit lichid (primul caz) şi, respectiv, la separarea unui amestec de acizi clorhidric, azotic şi sulfuric, în condiţii în care acidul sulfuric este în prealabil îndepărtat în mare măsură din sistem. Variaţia celor trei coeficienţi de selectivitate cu

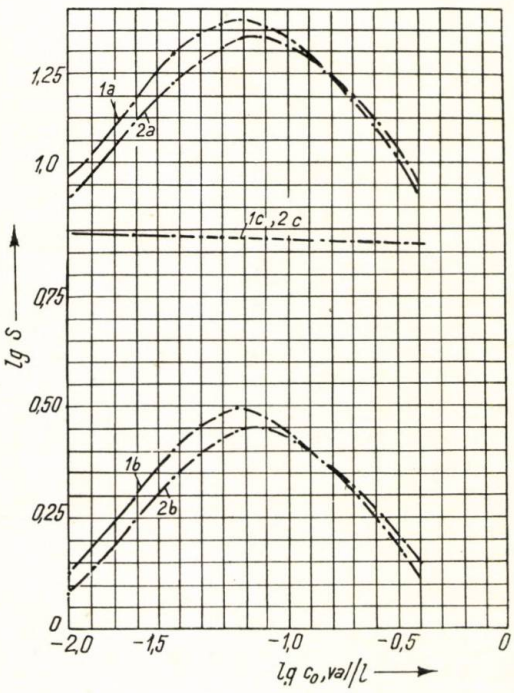


Fig. 3. Variația coeficienților de selectivitate S_{23}, S_{13}, și S_{21}, cu concentrația soluției:

1 — compoziți: $x_1 = 0,7$; $x_2 = 0,1$; $x_3 = 0,2$; *2* — compoziție $x_1 = 0,1$; $x_2 = 0,1$; $x_3 = 0,8$; *a* — S_{23}; *b* — S_{13}; *c* — S_{21}.

concentrația soluției în domeniul concentrațiilor 0,01÷0,4 N este prezentată în figura 3, pentru cele două compoziții menționate. Se remarcă cvasiindependența de concentrație a coeficientului de selectivitate S_{21}, în timp ce coeficienții de selectivitate S_{13} și S_{23}, în care intervine acidul sulfuric, depind în mare măsură de concentrație. Ultimii doi coeficienți prezintă un maxim situat aproape la aceeași concentrație pentru S_{13} și S_{23}, dar deplasat spre concentrații mai mici pentru compoziția 70% HCl — 10% HNO_3 — 20% H_2SO_4, față de compoziția 10% HCl — 10% HNO_3 — 80% H_2SO_4 (cînd maximul este situat la $c_0 = 0,055$ N și respectiv $c_0 = 0,075$ N). Aceasta implică, din punct de vedere practic, necesitatea de a efectua separarea în soluții de concentrații totale ale acizilor în faza apoasă cuprinse între 0,03 și 0,2 N, deoarece, în afara acestui domeniu de concentrații, extracția acidului azotic și, mai ales, a acidului clorhidric nu mai este suficient de selectivă în raport cu extracția acidului sulfuric.

CONCLUZII

1. Deși sistemul analizat este complex (două faze și șase componenți independenți: H_2O, anionit LAl, eter de petrol, HCl, HNO_3, H_2SO_4 — dintre care ultimii trei se distribuie între cele două faze), comportarea la extracție a diferitelor specii a putut fi prezisă cu precizie satisfăcătoare, pe baza unui procedeu în patru etape, constînd din:

— efectuarea unui număr moderat — circa 100 — de determinări experimentale ale distribuției acizilor simpli (în lucrarea [6]) și amestecurilor de acizi (în această lucrare);

— elaborarea unui model fizic al distribuției pentru cazul extracției acizilor aflați singuri în sistem;

— elaborarea unui model fizic al distribuției pentru extracția din amestecuri de acizi;

— confruntarea modelelor cu datele experimentale și completarea acestor modele, pînă la obținerea unor concordanțe satisfăcătoare.

Pentru obținerea aceleiași precizii a prezicerii selectivității prin simplă tratare statistică a datelor experimentale ar fi fost necesar un număr de determinări experimentale superior cu patru ordine de mărime (circa 10^6), din cauza numărului mare de parametri ce pot varia.

2. Distribuția perechilor de acizi HCl/HNO_3, HCl/H_2SO_4 și HNO_3/H_2SO_4 între o fază apoasă și o soluție de anionit lichid este suficient de selectivă pentru a permite separarea fiecăreia dintre aceste perechi; coeficientul de selectivitate este mare pentru perechile de acizi HNO_3/H_2SO_4 (20÷30) și HNO_3/HCl (8÷10) și ceva mai redus pentru perechea de acizi HCl/H_2SO_4 (2÷3), rămînînd însă și în ultimul caz suficient de mare pentru a asigura o bună separare, prin repetarea de un număr rezonabil de ori a ciclului contactare-separare a fazelor.

3. Pentru realizarea unei separări tehnologice convenabile este foarte importantă alegerea convenabilă a condițiilor de lucru: natura solventului, natura anionitului lichid, concentrația acestuia în faza organică, modul de contactare, concentrația minimă a soluției apoase.

4. Selectivitatea distribuției este foarte sensibilă la concentrația totală a acizilor din faza apoasă și la proporția diferiților acizi în sistem. Acest lucru este valabil, mai ales, pentru perechile de acizi HCl/H_2SO_4 și HNO_3/H_2SO_4, la care selectivitatea variază nu numai datorită concurenței acizilor pentru amină, ci și ca urmare a diferențelor mari între coeficienții de activitate ai celor doi acizi în faza apoasă. Pentru perechea de acizi HCl/HNO_3 raportul coeficienților de activitate a acizilor în soluția apoasă este aproximativ constant, așa încît în distribuție nu intervine decît concurența acestor doi acizi pentru amină, iar coeficientul de selectivitate depinde relativ puțin de aciditatea totală și este practic independent de compoziție.

5. Cele trei separări menționate pot fi efectuate și în cazul prezenței concomitente în sistem a celor trei acizi; desigur, în acest caz este necesară adoptarea unei scheme tehnologice mai complexe, în care se recirculă diferitele extracte și reextracte între unitățile de contactare — separare.

Bibliografie

1. Smidt, V. S. M. Extracția cu amine Atomizdat, Moskova, 1970.
2. Greenstead, R. Solvent Extraction Chemistry, North Holland Publ., Amsterdam 1967.
3. Blundi, P. A. În: J. Inorg. & Nucl. Chem. **29**, 1967, p. 1119.
4. Patel, D. I. și Bafna, S. L. În: I.E.C., Prod. Res. & Develop. **4**, nr. 1, 1965, p. 1.
5. Boyd, G. E. și Schwarz, A. În: J. Phys. Chem. **71**, 1957, p. 1356.
6. Daneș, S. și Daneș, F. În: Rev. Chimie, **22**, 1971, p. 275.
7. Scibona, G. ș.a. În: J. Inorg. & Nucl. Chem. **28**, 1966, p. 1441.
8. Robinson, R. A. și Stokes, R. H. Electrolyte Solutions, 2° ed. Butterworths, London 1959.
9. Glueckauf, F. În: Proc. Roy. Soc. (London) **A214**, 1952, p. 207.

□ □ □

Teodora Smigelschi şi O. Mateiovici

CONTRIBUŢII LA STUDIUL CHIMISMULUI SUPRAFEŢEI CĂRBUNELUI ACTIV FOLOSIT LA MĂŞTILE DE PROTECŢIE

Lucrarea de faţă are drept scop punerea în evidenţă a faptului că pe suprafaţa unui sorbent de tip cărbune activ, indiferent de funcţia pe care o îndeplineşte, pot avea loc două reacţii chimice colaterale [1, 2].

Din studiile întreprinse asupra cărbunilor activi, a rezultat că fenomene de acest tip sînt posibile fără a se putea generaliza apriori şi la alt sorbent [3, 4].

Faptul că sorbenţii de tipul cărbunelui activ au o largă întrebuinţare în elementele filtrante ale măştilor de protecţie împotriva noxelor industriale, a stimulat întîi cercetarea aplicativă şi apoi cea teoretică.

Pentru sondarea suprafeţei cărbunelui activ s-au folosit două metode: chimică şi electrochimică [1, 4].

Întrucît reacţiile de oxidare constituie principalul tip de reacţii care au loc pe suprafaţa cărbunelui activ, la temperatura mediului ambiant, s-au studiat reacţia de oxidare a hidrogenului arseniat şi depunerea electrochimică a oxigenului din soluţii de electroliţi, cu formarea oxizilor superficiali [4, 5].

Partea experimentală

Cărbunele activ folosit în lucrările experimentale a fost un cărbune pe bază de mangal de fag, activat cu vapori de apă şi bioxid de carbon, la temperaturi cuprinse între 800 şi 900°C. Se prezintă sub formă granulară, avînd o granulaţie medie de 1,5 mm. Aria suprafeţei specifice determinată din izoterma de adsorbţie pentru vapori de benzen este de 800 m^2/g, iar porozitatea totală 0,500 cm^3/g.

În calitate de adsorbat s-a utilizat hidrogenul arseniat, avînd o puritate de minimum 99,8%.

Studiul cinetic al sorbţiei hidrogenului arseniat pe cărbune activ s-a executat la presiune constantă după metoda dinamică, într-o instalaţie a cărei schemă este prezentată în figura 1.

După o prealabilă purificare, gazul a fost spălat, pentru reţinerea oxigenului, cu o soluţie alcalină de pirogalol uscat pe clorură de calciu şi silicagel termostatat.

Pentru diluţia hidrogenului arseniat s-a întrebuinţat azotul chimic pur. Amestecul de azot şi hidrogen arseniat a fost condus apoi peste proba de cărbune activ aflat în fiola termostatată (*F*). Mărimea sorbţiei s-a determinat prin cîntărirea probei la intervale de timp arbitrar alese.

Paralel cu studiul proprietăţilor de sorbţie în sistemul gaz — solid s-a efectuat şi studiul electrochimic folosind acelaşi tip de cărbune activ ca electrod, într-o soluţie apoasă de acid sulfuric 0,01 N.

Celula de electroliză cu care s-a experimentat este prezentată în figura 2.

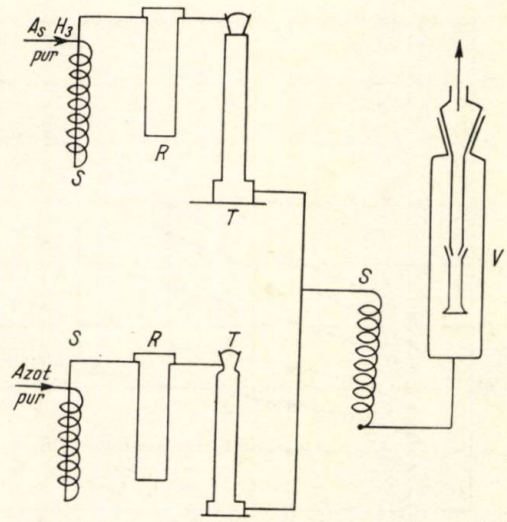


Fig. 1. Schema instalaţiei pentru studiul sorbţiei hidrogenului arseniat pe cărbune activ:
S — serpentine de termostatare; *R* — fluometre; *T* — turnuri de uscare; *V* — vas termostatat; *F* — fiola cu proba de cărbune activ.

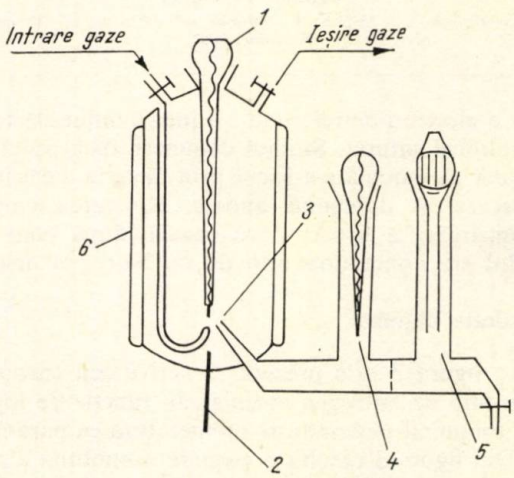


Fig. 2. Celula de electroliză:
1 — electrod de cărbune activ; *2* — electrod de platină; *3* — capilară Luggin; *4* — electrod suplimentar de cărbune activ; *5* — electrod de calomel; *6* — manta de termostatare.

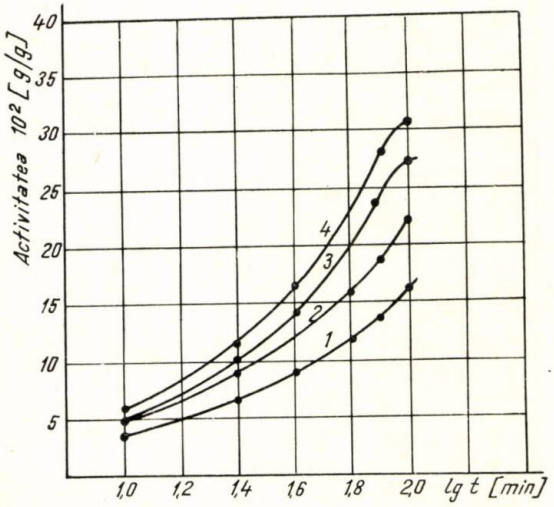


Fig. 3. Variația activității cărbunelui activ față de hidrogen arseniat cu logaritmul timpului:
1 — $T = 25°C$; *2* — $T = 35°C$; *3* — $T = 45°C$; *4* — $T = 55°C$.

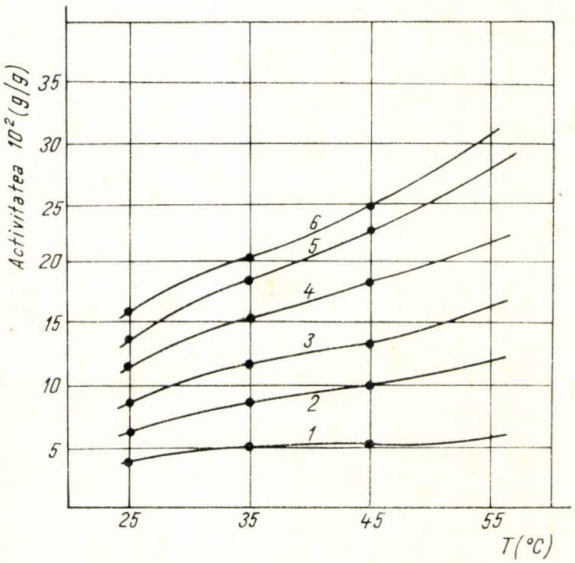


Fig. 4. Activitatea cărbunelui activ față de hidrogen arseniat în funcție de temperatură, pentru un timp de contact constant:
1 — 10 min; *2* — 25 min; *3* — 40 min; *4* — 60 min; *5* — 80 min; *6* — 100 min.

Ca electrod de referință s-a întrebuințat electrodul de calomel saturat. Studiul depunerii oxigenului prin transfer de sarcină s-a făcut prin metoda curbelor de încărcare în domeniul anodic. Ridicarea curbelor de încărcare a urmat două cazuri, după cum electrodul era contaminat sau nu cu hidrogen arseniat.

Rezultate obținute

În figura 3 este prezentată activitatea cărbunelui activ față de hidrogen arseniat, în funcție de logaritmul timpului, păstrîndu-se temperatura ca parametru.

Din figura 3 rezultă o creștere monotonă a cantității de gaz sorbit, cu timpul. Pe nici una dintre izoterme nu se observă vreo discontinuitate evidentă. De asemenea, mărirea temperaturii are ca prim efect mărirea vitezei și a limitelor de sorbție. Se observă că în perioada 25—40 min adică pe un interval de 15 min o creștere a temperaturii de 30°C are ca efect o creștere a activității de 1,91 ori.

De asemenea, creșteri egale de temperatură au efecte inegale în distanța dintre izoterme; izotermele de 35 și 45°C sînt mai apropiate între ele, față de celelalte izoterme.

În figura 4 s-a reprezentat activitatea hidrogenului arseniat pe cărbune activ, în funcție de temperatură, pentru un timp de contact constant.

Din figură rezultă variații mari în alura curbelor care redau variația activității cărbunelui cu temperatura.

Celălalt aspect al comportării suprafeței cărbunelui activ l-au constituit rezultatele obținute pe cale electrochimică și prezentate în figura 5.

În această figură, se poate vedea aspectul curbelor de încărcare pe electrodul de cărbune activ, pe care s-a sorbit hidrogen arseniat la două temperaturi.

Pentru comparație, în figura 6 se dă aspectul acelorași curbe de încărcare, ridicate în aceleași condiții, dar pe un electrod necontaminat cu hidrogen arseniat.

După cum se poate vedea, aspectul curbelor de încărcare coincide în limita erorilor experimentale.

Discutarea rezultatelor experimentale și concluzii

Studiul sorbției hidrogenului arseniat pe cărbune activ se identifică cu reacția de oxidare a acestuia printr-o reacție eterogenă de suprafață. Întrucît suprafața cărbunelui activ este acoperită cu o gamă largă de compuși superficiali, aceștia trebuie să aibă un rol important în oxidarea hidrogenului arseniat.

Din aspectul izotermelor de sorbție rezultă o modificare continuă a pantei, dovedind astfel și o modificare a mecanismului de sorbție.

Sorbția hidrogenului arseniat pe cărbune activ de tipul celui prezentat a dus la grade de acoperire mici,

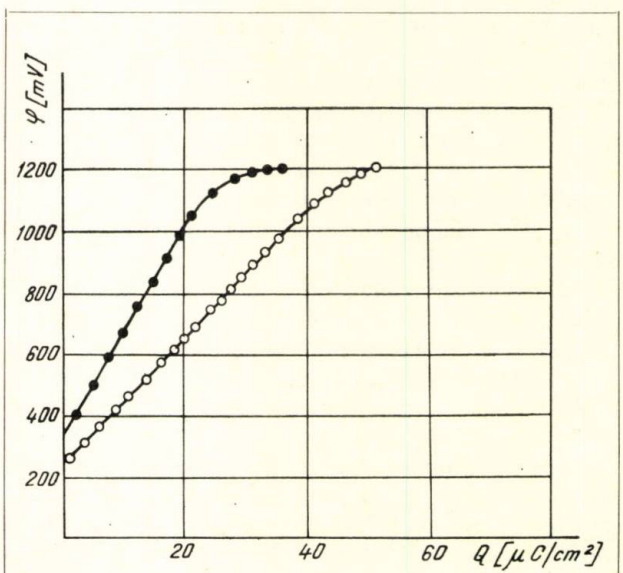


Fig. 5. Aspectul curbelor de încărcare a electrodului de cărbune activ pe care s-a adsorbit hidrogen arseniat:
o — $T = 25°C$; ● — $T = 5°C$.

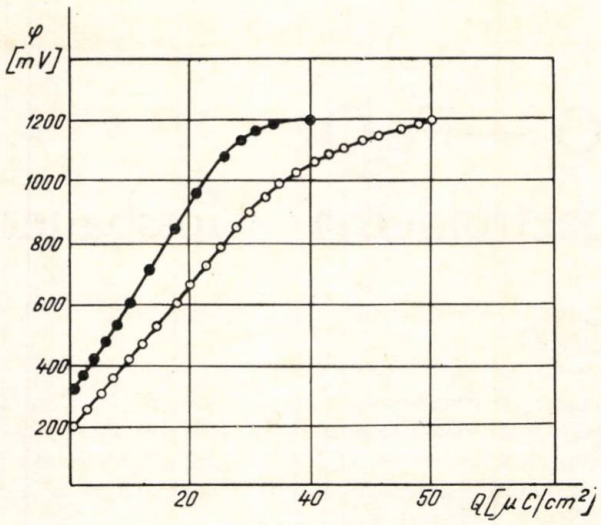


Fig. 6. Aspectul curbei de încărcare după o polarizare catodică a electrodului la $\varphi = 0$, timp de 15 zile:
o – $T = 25°C$; ● – $T = 7°C$

comparabile cu aria ocupată de oxizii superficiali, pentru că tocmai în acest domeniu al gradelor de acoperire ($\theta < 0{,}1$) este de aşteptat interacţiunea gazului cu compuşii superficiali activi. De asemenea, la valori pentru θ mici, interacţiunea laterală între moleculele de hidrogen arseniat poate fi neglijată.

Deosebit de aceasta, o reacţie electrochimică ca cea de formare a compuşilor superficiali carbon-oxigen nu este competitivă cu prima.

Din figurile 5 şi 6 se poate vedea concordanţa bună a celor două curbe de încărcare ridicate la temperaturi diferite, pentru cărbune activ contaminat şi necontaminat cu hidrogen arseniat.

Deci, pe suprafaţa cărbunelui activ există cel puţin două forme de oxigen legat prin transfer de sarcină cu funcţii diferite. Această neomogenitate chimică a oxigenului legat chimic de suprafaţa cărbunelui activ s-a evidenţiat în cazul sorbţiei hidrogenului arseniat şi al depunerii electrochimice a oxigenului, procese care nu se interferează.

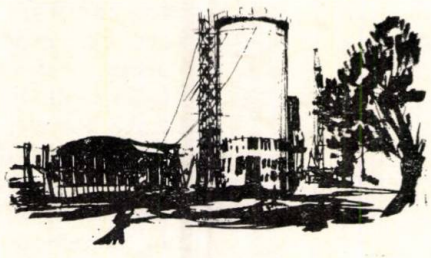
De aceea, postularea noţiunii de chimism al suprafeţei este adecvată comportării cărbunelui activ.

Definirea chimismului suprafeţei nu se referă numai la un fenomen de suprafaţă al unui sorbent, ci, mai ales, la configuraţia chimică a acestuia.

Lucrarea de faţă constituie un început în studiul rezervelor pe care le conţine cărbunele activ în întrebuinţările sale tot mai diverse, cu referire specială ca mijloc de protecţie împotriva noxelor industriale.

Bibliografie

1. Hassler, J. Activated Carbon, New York, 1963.
2. Rubinstein, N. şi Afanasiev, S. În: Izv. Acad. Nauk. S.S.S.R OHN, **11**, 1965, p. 1294.
3. Austen, J. În: Chem. Ind., **37**, 1956, p. 981.
4. Frumkin, A. N. şi Ponomarenko, E. A. În: D.A.N., S.S.S.R **149**, 1963, p. 1123.
5. Gorodîski, A. V. În: Ucrain. Him. J., **31**, 1965, p. 1263.



A. Szabo

Studiul catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 cu spectrometria Mössbauer

Spectrometria Mössbauer, metodă specifică pentru studiul solidelor, în ultimii ani se utilizează foarte mult pentru elucidarea compoziției de fază a catalizatorilor solizi, precum și pentru studiul mecanismului reacțiilor catalitice [1—3].

În ultimii zece ani, studiul catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 este din nou în atenția multor cercetători. Această atenție este justificată de faptul că, deși acești catalizatori descoperiți în anul 1931 de Adkins [4] și aplicați în industrie cu o întîrziere destul de mare, prezintă un interes deosebit în procesul de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică [5—8].

O importanță deosebită s-a acordat cercetărilor privind compoziția de fază a catalizatorilor și mecanismul oxidării alcoolului metilic la aldehidă formică, în prezența lor [9—13].

În această lucrare s-a studiat, cu ajutorul spectrometriei Mössbauer, o serie de catalizatori pe bază de MoO_3 — Fe_2O_3, urmărindu-se comportarea componentei ferice a catalizatorilor în aer la diferite temperaturi, precum și în condițiile de reacție.

Principiul metodei

Similar cu cuantificarea stărilor energetice ale moleculei și nivelurilor energetice ale electronilor într-un atom, există și o cuantificare a stărilor energetice ale nucleelor atomice. În timp ce energia de tranziție între nivelurile electronice ale atomului este cuprinsă între 10^{-1} și 10^{1} eV, energia de tranziție între nivelurile energetice ale nucleelor este mai mare de 10^{3} eV. Valoarea acestei energii este influențată de nivelurile energetice ale nucleului, precum și de interacțiunea dintre spinul nuclear și momentul nuclear de cuadrupol cu învelișul electronic. Despre aceste interacțiuni se obțin informații prin deplasarea izomeră, scindarea de cuadrupol și scindarea magnetică a structurii hiperfine a nivelurilor energetice ale nucleului (scindare Zeeman).

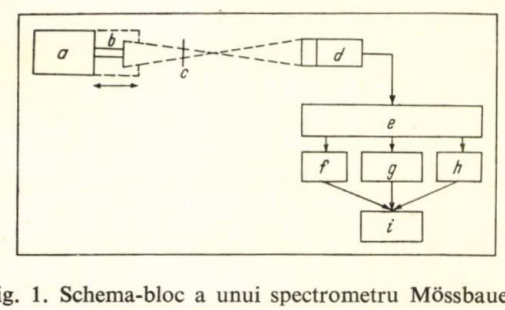


Fig. 1. Schema-bloc a unui spectrometru Mössbauer: *a* — dispozitiv pentru modificarea distanței sursă-absorbant; *b* — sursa de radiații γ; *c* — absorbant; *d* — numărător de scintilații; *e* — amplificator; *f* — analizor multicanal; *g* — imprimator; *h* — înregistrator *x-y*; *i* — spectru Mössbauer.

Aceste efecte sînt relativ mici (variație de energie $\simeq 10^{-7}$ eV), iar pentru înregistrarea unor variații energetice hiperfine, cuantele γ utilizate pentru iradiere trebuie să fie extrem de „monocromatice". Descoperirea fundamentală a lui Mössbauer [14] constă în faptul că a reușit să obțină astfel de cuante γ, și deci a apărut posibilitatea cercetării efectului enunțat cu ajutorul spectroscopiei cu cuante γ. Aceasta s-a realizat prin emisia liberă de recul a cuantelor γ dintr-un nucleu atomic conținut într-un corp solid. Energia de recul E_R este preluată de către nucleul atomic de la cuanta γ, în timpul emisiei. În cazul acesta, datorită energiei de tranziție mai mari, energia de recul nu mai este neglijabilă, ca în cazul fotonilor, deci:

$$E_\gamma = E_0 - E_R$$

iar:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2MC^2}$$

unde E_0 este energia de tranziție între nivelurile nucleului, iar M este masa corpului solid.

Datorită faptului că nucleul care emite face parte integrantă dintr-un corp solid, energia de recul nu este preluată de un singur atom, ci se repartizează uniform pe toți atomii rețelei, care astfel vor trece într-o stare excitată. Pentru nucleul emitent rămîne deci numai o fracțiune din energia de recul, deci:

$$E_0 = E_\gamma$$

Pentru că nu există posibilitatea de a se înregistra energia de recul direct, se lucrează cu radiații γ aparținînd unui domeniu foarte îngust de energii. Astfel, a fost posibilă obținerea de cuante γ a căror energie este cuprinsă între 10^{-12} și 10^{-24} din energia totală. Pentru a varia energia radiației γ îndreptată spre absorbant este utilizat efectul Doppler. Dacă sursa care emite cuante γ (sau proba care absoarbe cuante γ) se apropie de absorbant (sau de sursă), atunci se modifică energia cuantelor γ. Pentru modificarea energiei cuantelor γ, în scopul studierii diferențelor mici de energie datorate efectelor arătate sînt suficiente viteze de fracțiuni de mm/s. Aceste viteze se obțin cu ajutorul unor dispozitive electrice sau mecanice, care împreună cu dispozitivele de

amplificare și înregistrare formează, în principiu, elementele componente ale unui spectrometru Mössbauer. În figura 1 se prezintă, în principiu, construcția unui spectrometru Mössbauer.

Pentru realizarea deplasării-Doppler a sursei se întrebuințează un dispozitiv electronic de deplasare. Radiația γ emisă de sursa în mișcare trece prin absorbant și este transformată cu ajutorul unui numărător de scintilații în impulsuri electrice. Dispozitivul electronic de înregistrare și amplificare este acordat pentru impulsuri de 14,4 KeV ale radiației Mössbauer, care sînt numărate la intervale constante de timp.

Numărul de impulsuri este redat, în funcție de viteza relativă a sursei, prin analizorul multicanal, unui dispozitiv de înregistrare a valorilor sau unui înregistrator $x - y$, ca spectru Mössbauer.

Cel mai bine se pretează pentru studii Mössbauer ^{57}Fe și ^{119}Sn, dar destul de des au fost cercetați și izotopii pămînturilor rare Au, Ir, Pt, W, Te, Ni, și Xe.

Utilizarea spectroscopiei Mössbauer în chimie și fizica solidului

Dacă un absorbant care conține izotopi Mössbauer, ca, de exemplu, ^{57}Fe sau ^{119}Sn, este iradiat cu radiații γ de energie corespunzătoare (14,4 KeV sau 24 KeV), atunci în cazul de rezonanță o parte din cuantele γ vor fi absorbite. Cu ajutorul dispozitivului electronic de numărare, în acest caz, se va înregistra o scădere a numărului de impulsuri. Rezonanța apare numai în cazul cînd sursa și absorbantul au aceeași stare fizică și chimică.

Pentru cercetarea diferitelor probe de izotopi Mössbauer, este necesar să se modifice energia radiației γ a sursei. Tehnic, aceasta se realizează printr-o mișcare relativă a sursei față de absorbant, cu ajutorul modulatorului Doppler. În acest fel, datorită apariției efectului Doppler, va crește sau va scădea energia radiației γ. Ca și la alte metode spectroscopice, trebuie remarcate următoarele elemente ale spectrului: numărul, poziția, forma și intensitatea liniilor. Pentru a obține informații din poziția și numărul liniilor, trebuie analizați următorii trei parametri: deplasarea izomeră, scindarea de cuadrupol și scindarea Zeeman.

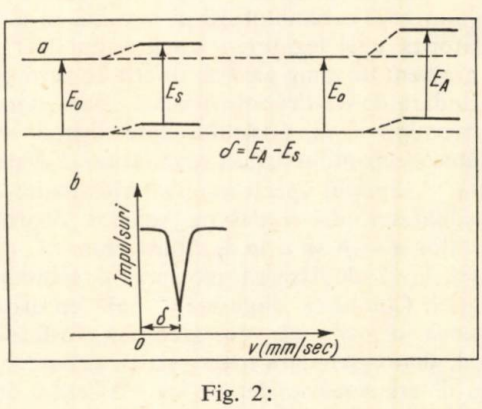


Fig. 2:
a — schema nivelurilor energetice ale sursei și absorbantului pentru o deplasare izomeră — δ —; *b* — determinarea deplasării izomere pe un spectru Mössbauer.

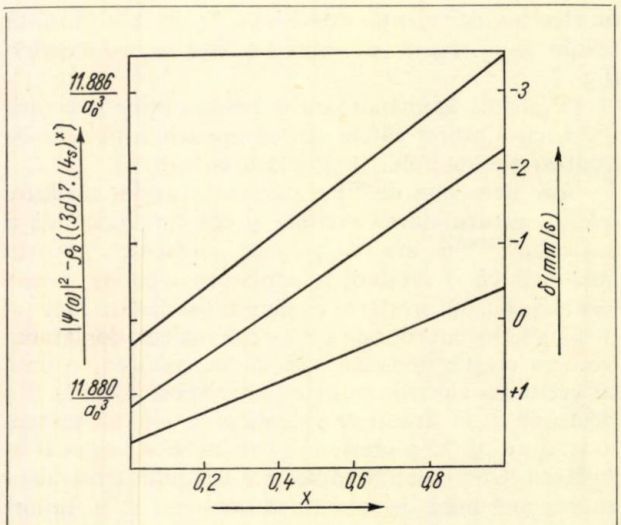


Fig. 3. Schema Wertheim-Jaccarino pentru ^{57}Fe cu 5, 6 și 7 electroni d.

Deplasarea izomeră— δ — (fig. 2).

Expresia pentru calcularea deplasării izomere este următoarea:

$$\delta = \frac{2\pi z e^2}{5} (R_{ex}^2 - R_f^2) [|\psi_s(0)|_A^2 - |\psi_s(0)|_s^2]$$

sau:

$$\delta = \frac{4\pi z e^2 R^2}{SR} (R_{ex} - R_f) [|\psi_s(0)|_A^2 - |\psi_s(0)|_s^2]$$

care se poate scrie:

$$\delta = F(z) (R_{ex} - R_f) [|\psi_s(0)|_A^2 - |\psi_s(0)|_s^2]$$

unde:

$F(z)$ este o constantă care conține parametri nucleari constanți ai atomului Mössbauer cu numărul de ordine z;

$R_{ex} - R_f$ — diferența razelor nucleului în stare excitată și fundamentală;

$|\psi_s(0)|_A^2$ } — densitatea electronilor *s* din absorbant
$|\psi_s(0)|_s^2$ } și din sursă.

La izotopul Mössbauer cel mai important ^{57}Fe, $\Delta R_{nucl.}$ este negativ, deci la trecerea nucleului în stare excitată va apărea o „contracție". Dacă se raportează valoarea densității electronilor *s* a sursei $|\psi_s(0)|_s^2$ la o valoare-standard (de exemplu, Fe metalic), atunci din creșterea deplasării izomere rezultă o scădere a densității electronilor *s* pe nucleul absorbantului. Astfel, de exemplu, legăturile „high spin" Fe^{3+} în raport cu o sursă de ^{57}Co, arată o deplasare izomeră în fier între 0,1—0,6 mm/s. Dacă se reduce Fe^{3+}, la Fe^{2+} electronul captat intră într-un orbital 4d al fierului. Consecința acestui lucru este că electronii *s* față de nucleu sînt mai ecranați. Scăderea densității electronilor *s* duce la o creștere a deplasării izomere. Legăturile „high spin" Fe^{2+} dau deplasări izomere între 1,0 și 1,5 mm/s.

Între valorile deplasărilor izomere δ, deci și între densitățile electronice $|\psi_s(0)|_s^2$, în cazul fierului, și probabilitatea X de a găsi în orbitalul 4s al fierului

un electron de valenţă, există o relaţie liniară. Această relaţie este redată de schema Wertheim-Jaccarino (fig. 3).

O schemă asemănătoare se poate obţine şi pentru ^{119}Sn, cu ajutorul căreia se pot aproxima tipurile de legături ale staniului (ionice sau covalente).

Spre deosebire de ^{57}Fe, diferenţa razelor nucleare $\Delta R_{nucl.}$ pentru starea excitată şi cea fundamentală a nucleului ^{119}Sn are o valoare pozitivă. Aceasta înseamnă că o creştere a deplasării izomere δ este identică cu o creştere a densităţii electronilor *s*. În seria halogenurilor de staniu tetravalent, deplasarea izomeră creşte, deoarece anionii de halogen, o dată cu creşterea electronegativităţii, cedează o parte din electronii 5s în stratul de valenţă al staniului. Aceasta se traduce printr-o creştere a caracterului covalent al legăturii. Combinaţiile ionice ale staniului tetravalent au cea mai mică densitate a electronilor *s*. În raport cu o sursă de SnO_2, ele vor duce la cele mai mici valori pentru deplasarea izomeră ($\delta \simeq 0{,}0$ mm/s). În staniul metalic α fiecare atom de staniu este înconjurat tetraedric de alţi patru atomi; astfel, pe un atom de staniu este localizat un electron 5s ($\delta \simeq 2{,}1$ mm/s). Această aranjare electronică a α-Sn corespunde unei hibridizări sp^3. Deci, prin studii de spectrometrie Mössbauer se pot trage concluzii asupra gradului de hibridizare în cazul combinaţiilor staniului.

Scindarea de cuadrupol — Δ — (fig. 4).

Pe lîngă deplasarea izomeră, scindarea de cuadrupol dă alte informaţii asupra înconjurării electronice a nucleelor Mössbauer şi schimbării acesteia la modificarea legăturii atomului, în cazul transformărilor chimice:

$$\Delta = |E_{s\pm 3/2}| + |E_{s\pm 1/2}|$$

$$E_{s m_I} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

unde:

e este sarcina electronului;

q — gradientul cîmpului electric, V;

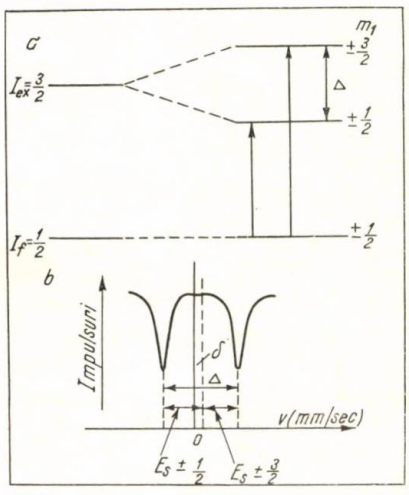


Fig. 4.

a) Schema nivelurilor energetice ale unui nucleu ^{57}Fe într-un cîmp electric asimetric (scindare de cuadrupol — Δ —). *b)* Determinarea scindării de cuadrupol pe un spectru Mössbauer.

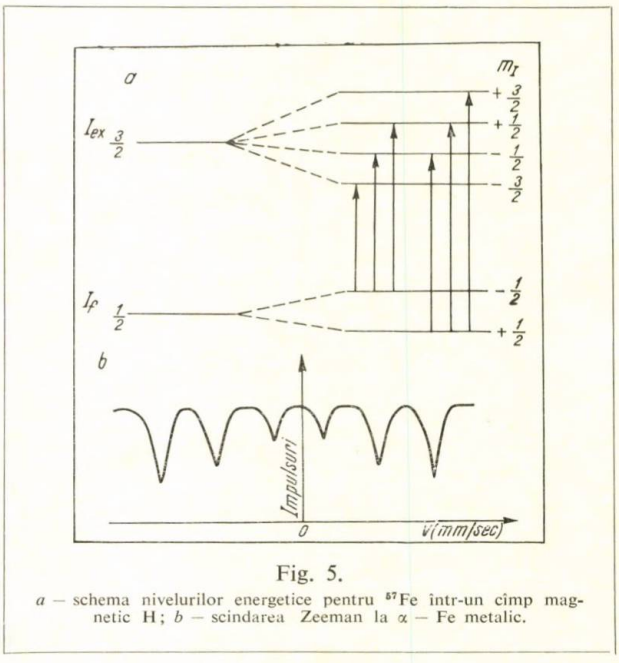


Fig. 5.

a — schema nivelurilor energetice pentru ^{57}Fe într-un cîmp magnetic H; *b* — scindarea Zeeman la α — Fe metalic.

Q — momentul nuclear de cuadrupol;

I_f şi I_{ex} — număr cuantic de spin nuclear în stare fundamentală şi excitată;

m_I — componenta lui I pe direcţia z;

$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ — parametrul de asimetrie;

$E_{s+3/2}, E_{s+1/2}$ niveluri de energie ale nucleului cu $I = 3/2$ şi $m_I = \pm 3/2$, şi $m_I = \pm 1/2$, în cîmpul electric asimetric.

Interacţiunea dintre momentul nuclear de cuadrupol Q şi gradientul de cîmp electric q se observă în spectrul Mössbauer printr-o scindare (fig. 4). Gradientul de cîmp electric apare atunci cînd distribuţia totală a electronilor este asimetrică. La o distribuţie electronică simetrică faţă de axa z a cristalului, parametrul de asimetrie devine nul, iar produsul eq se reduce la V_{zz}, componenta pe direcţia z a gradientului cîmpului electric. Deci, scindarea de cuadrupol dă posibilitatea de a evalua densitatea electronilor *p* şi *d*. Astfel, complexul „low spin" d_ε^6 — Fe^{2+}, $Na_4[Fe(CN)_6]$ dă în spectrul Mössbauer un singlet, pe cînd $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, care este tot un complex „low spin" d_ε^6, dă un dublet. În primul caz, distribuţia electronilor prezintă o simetrie cubică, deci nu se poate vorbi de un gradient de cîmp electric. Deformarea simetriei orbitalilor 3d ai fierului, în al doilea caz, datorită unei legături π cu ligandul NO^+, duce la un gradient de cîmp electric diferit de zero şi, deci, la o şcindare de cuadrupol. Această „back donation" a electronilor *d* ai nucleului spre ligand măreşte densitatea electronilor *s*, deci se micşorează deplasarea izomeră. Avantajul spectroscopiei Mössbauer constă în posibilitatea de a descrie separat contribuţiile electronilor $s - p$ şi *d* la legătura chimică, printr-o corelaţie între deplasarea izomeră şi scindarea de cuadrupol. Complecs „high spin" Fe^{3+} cu distribuţia electronică d_ε^3, d_γ^2, ca, de exemplu, fosfatul feric hidratat, dau o şcindare foarte slabă, deoarece configuraţia d^5 are simetrie sferică, iar gradientul de cîmp V_{zz} mic apare doar datorită abaterii cristalului de la simetria cubică. Spre deosebire de aceasta, apariţia celui de-al şaselea electron *d* la fierul din complexul

„high spin" Fe^{2+}: $FeSO_4$ (d_ε^4; d_γ^2) duce la un gradient de cîmp electric mare. Astfel se explică scindarea de cuadrupol mare în spectrul Mössbauer: 3,47 mm/s.

Scindarea Zeeman

Fiecare nivel nuclear cu numărul cuantic de spin I se scindează sub acţiunea unui cîmp magnetic H în 2I + 1 subniveluri (fig. 5).
Energia lor se calculează astfel:

$$E_{\pm I} = \frac{-\mu_k \cdot Hm_I}{I}$$

unde:

μ_k este momentul magnetic nuclear;
m_I — componenta spinului nuclear pe direcţia cîmpului.

Regulile de selecţie pentru cele şase tranziţii sînt redate în figura 5, pentru ^{57}Fe fiind următoarele:

$$m_I = 0, \pm 1$$

Interacţiunile hiperfine apar cînd nucleul Mössbauer se află într-un cristal fero- sau antiferomagnetic, în care timpul de relaxare a spinului trebuie să fie mai mare decît timpul de existenţă a nivelurilor Mössbauer excitate.

Posibilitatea existenţei unor cîmpuri magnetice interne, cît şi cercetările făcute prin acţiunea unor cîmpuri magnetice externe dau fizicii corpului solid o nouă metodă de studiu. Oxidul feric compact, antiferomagnetic dă un spectru format din şase linii, care lasă să se conchidă asupra unei interacţiuni magnetice hiperfine. Dacă oxidul feric se dispersează uniform pe un suport oxidic (ex. SiO_2), spectrul va arăta un dublet datorită scindării de cuadrupol. Particulele mici de oxid feric determină dispariţia cîmpului magnetic pe nucleul ^{57}Fe.

Partea experimentală

Au fost cercetaţi mai mulţi catalizatori a căror activitate, în funcţie de compoziţia chimică, a fost studiată anterior [6]. În tabela 1 sînt prezentaţi catalizatorii şi compoziţia lor chimică în procente de greutate. Catalizatorii au fost obţinuţi prin coprecipitare [6], urmată de un tratament termic final la 420°C.

Tabela 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A CATALIZATORILOR

Nr, catalizator	MoO_3, %	Fe_2O_3, %
1	60,3	39,7
2	73,0	27,0
3	77,1	22,9
4	80,7	19,3
5	85,4	14,6
6	87,8	12,2

Probele pentru determinări s-au obţinut din 150 mg pulbere de catalizator sub formă de tablete subţiri, avînd un diametru de 20 mm. Cu excepţia determinărilor în aer, la temperatura camerei, în timpul măsurătorilor tabletele au fost introduse într-o celulă specială de cuarţ [15]. Tabletele de catalizator se fixează cu un dispozitiv de susţinere în poziţie perpendiculară pe direcţia fasciculului de radiaţii γ (de 14,4 KeV). Cele două capete ale celulei sînt închise cu ajutorul unor folii subţiri de aluminiu, cu grosimea de 0,02 mm, permeabile pentru radiaţia γ. Pentru înregistrarea spectrelor la diferite temperaturi, celula este prevăzută cu o rezistenţă electrică de încălzire. Temperatura a fost măsurată cu o precizie de ± 5°C, cu ajutorul unui termocuplu Ni/CrNi, introdus în imediata apropiere a tabletei de catalizator. Drept sursă de radiaţii γ s-a utilizat $^{57}Co/Pt$, într-un spectrometru MS 10 K (VEB Carl Zeiss, Jena). Timpul de măsurare pentru fiecare punct a fost de 5 min.

Rezultate şi discuţii

În cazul determinărilor în aer la 25 şi 300°C, la toţi catalizatorii cercetaţi, spectrele Mössbauer prezintă o singură linie, care în limita de rezoluţie a spectrometrului ($\pm 0,05$ mm/s) arată aceeaşi deplasare izomeră δ şi aceeaşi lăţime medie a liniei, atunci cînd temperatura la care s-a efectuat determinarea este aceeaşi. În figurile 6 şi 7 sînt redate, spre exemplificare, spectrele obţinute în aer pentru catalizatorul 1.

În comparaţie cu spectrele obţinute la 25°C, cele de la 300°C, prezintă deplasări izomere mai mici. Analiza spectrelor obţinute pentru catalizatorii aflaţi în stare oxidată (aer) arată existenţa unei singure linii, ceea ce atestă, prin poziţia ei, prezenţa fierului ca Fe^{3+}. Absenţa unei scindări de cuadrupol în acest caz permite să se conchidă asupra unei înconjurări simetrice a atomilor de fier, la care gradientul cîmpului electric la nucleu este nul. Ionul de fier trivalent, în cazul catalizatorilor studiaţi, nu poate

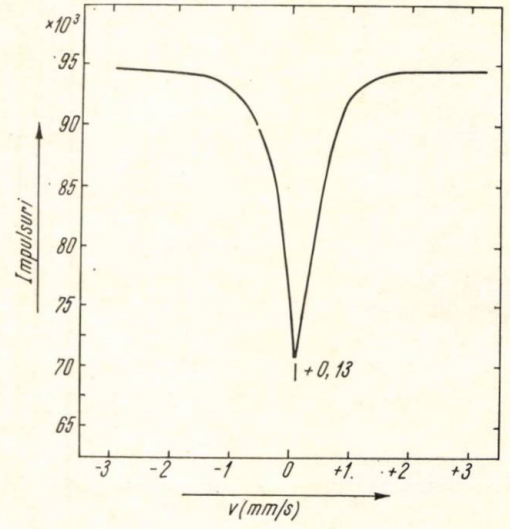


Fig. 6. Spectrul Mössbauer al catalizatorului 1 în aer la 25°C.

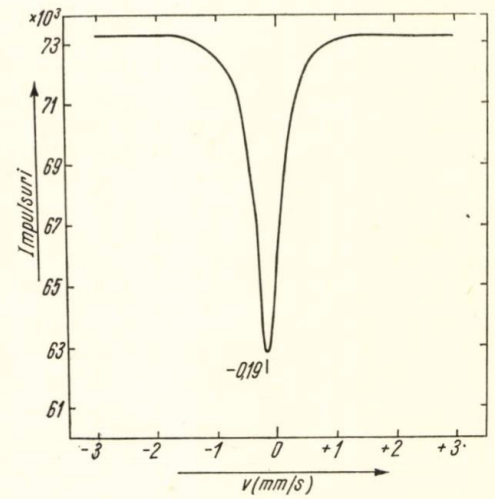


Fig. 7. Spectrul Mössbauer al catalizatorului 1 în aer la 300°C.

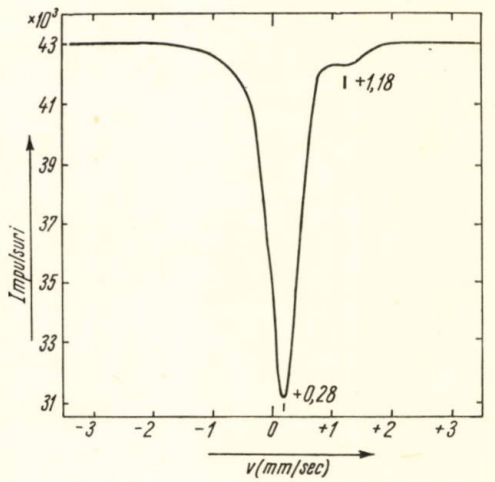


Fig. 8. Spectrul Mössbauer al catalizatorului 1 în aer la temperatura azotului lichid.

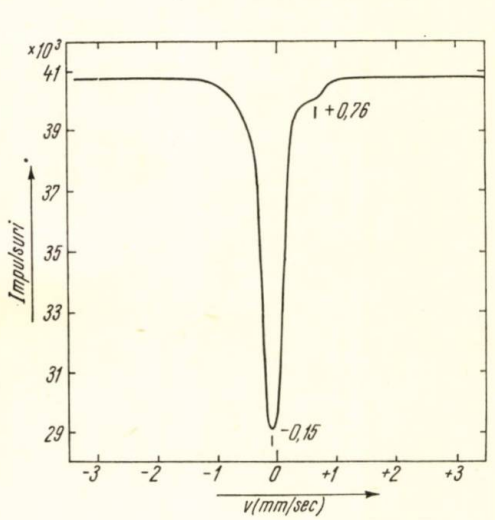


Fig. 9. Spectrul Mössbauer al catalizatorului 5 în condiţiile de reacţie.

fi decît cationul din molibdatul de fier (cat. 2—6) sau cationul din molibdatul de fier $Fe_2(MoO_4)_3$ şi fierul trivalent din oxidul feric dispersat pe un exces de molibdat (cazul cat. 1). Aceste concluzii sînt confirmate şi de lucrările lui Boreskov [16] şi Popescu [17].

Dacă, însă, determinările se efectuează la temperatura azotului lichid, pe lîngă linia găsită în cazurile menţionate, apare încă o linie avînd o deplasare izomeră — δ — de +1,18 mm/s. Prin poziţia pe care o are această linie în spectru, se poate presupune că la temperatura azotului lichid acest semnal se datoreşte existenţei în catalizator a unor ioni Fe^{2+}, însă într-o cantitate mică (fig. 8). Dacă determinările se efectuează în condiţiile de reacţie [6], în spectrul Mössbauer apare, pe lîngă linia de la 0,2 mm/s, încă o linie la + 0,76 mm/s, ca în cazul catalizatorilor reduşi [15, 18], avînd, însă, intensitatea mult mai mică (fig. 9).

Aceste rezultate îndreptăţesc presupunerea că, în timpul reacţiei, pe lîngă faza de Fe^{3+}, există întotdeauna în catalizator o cantitate mică de fază Fe^{2+} rămasă nereoxidată, după cum s-a dovedit anterior prin măsurători de conductibilitate electrică [19, 20].

Deci, spectrometria Mössbauer ca o metodă relativ nouă de cercetare aduce o contribuţie importantă în studiul structurii şi al compoziţiei de fază a catalizatorilor, mai ales dacă aceste rezultate se corelează şi cu concluziile obţinute prin alte metode fizice.

Autorul mulţumeşte pe această cale prof. dr. K. Meyer şi dr. H. Hobert de la universitatea „Friedrich Schiller" din Jena, pentru crearea condiţiilor de realizare a acestor determinări, precum şi pentru discuţiile critice referitoare la această lucrare.

Bibliografie

1. Hobert, H. şi Arnold, D. În: *Z. Chem.*, **9**, 1969, p. 410.
2. Garten, R. I., Delgas, W. N. şi Boudart, M., În: *J. Catalysis* **18**, 1970, p. 90.
3. Margolis, L. Ya., În: *J. Catalysis* **21**, 1971, p. 93.
4. Adkins, H. şi Peterson, W. R. În: *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1931, p. 1 512
5. Dente, M., Poppi, R. şi Pasquon, I. În: *Chim. Ind.*, **46**, 1964, p. 1 326.
6. Popescu, A., Szabo, A. şi Nicolescu, I. V. În: *Rev. Chim. (Bucureşti)* **17**, 1966, p. 602.
7. Novakowa, J., Jiru, P. şi Zawadil, V. În: *J. Catalysis* **17**, 1970, p. 93.
8. Mischcsenko, A., I., Adamia, T. V. şi Gelbstein, A. I. În: *Kinetica i Kataliz* **9**, 1970, p. 927.
9. Jiru, P., Wichterlowa, B. şi Tichy, J. Proc. Intern. Congr. Catalysis Amsterdam 1964. North-Holland Publ. Co., Amsterdam I, 1965, p. 199.
10. Trifiro, F., De Vecchi, V. şi Pasquon, I. În: *J. Catalysis* **15**, 1969. p. 8,
11. Szabo, A. În: *Internat. Chem. Eng.* **10**, 1970, p. 374.
12. Trifiro, F. şi Pasquon, I. În: *J. Catalysis* **12**, 1968, p. 412.
13. Gesmundo, F., Passerone, A. şi Rossi, P. F. În: *Rend. Accad. Naz. XL*, **20**, 1969 p. 3,.
14. Mössbauer, R. L. În: *Z. Physik* **151**, 1958, p. 124.
15. Popescu, A., Szabo, A. şi Arnold, D. În: *Rev. Roumaine Chim.* **16**, 1971, p. 1885.
16. Boreskov, G. K., Kolovertnov, G. D., Kefeli, L. M. Pleasova, L. M., Karokschiev, L. G., Mostihin, V. N., Popov, B. I., Dzisko, V. A. şi Tarasova, D. V. În: *Kinetica i Kataliz* **7**, 1966, p. 144.
17. Popescu, A., Segal, E., Bădărău, E. şi Fătu, D. În: *Rev. Roumaine Chim.* **12**, 1967, p. 471.
18. Popescu, A., Szabo, A. şi Hobert, H. În: *Rev. Roumaine Chim.* **16**,1971, p. 869.
19. Popescu, A., Ionescu, A. şi Nicolescu, I. V. În: *Analele Univ. Bucureşti Ser. St. Nat. Chimie* **15**, nr. 2, 1966, p. 41.
20. Popescu, A., Szabo, A., Ionescu, A. şi Stănculescu, A. În: *Analele Univ. Bucureşti, Ser. St. Nat. Chimie* **16**, nr. 2, 1967, p. 9.

I. Ciolan şi A. Juncu

CALCULUL PROPRIETĂŢILOR FIZICE ALE FLUIDELOR PE CALCULATORUL NUMERIC

Calculul funcţional al utilajelor chimice necesită cunoaşterea proprietăţilor fizice ale multor fluide. În acest scop se folosesc relaţii cu aplicabilitate cît mai largă şi care să fie suficient de precise. Deşi asemenea relaţii sînt cunoscute, valorile constantelor pe care le conţin nu sînt întotdeauna disponibile dar se găsesc tabelate valorile proprietăţilor fizice la diferite temperaturi. S-a pus, deci, problema determinării constantelor în unele relaţii de calcul, atunci cînd forma acestora este cunoscută şi există suficiente observaţii experimentale, sau date tabelate. În cele ce urmează sînt luate în consideraţie relaţiile:

$$\rho_l = A + BT + CT^2 + \frac{D}{T+E} \quad \text{(Benson)} \qquad (1)$$

$$\mu_g = \frac{A \cdot T^{1,5}}{B+T} \quad \text{(Sutherland)} \qquad (2)$$

$$\ln(\mu_l) = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} \quad \text{(Girifalco)} \qquad (3)$$

$$\lambda = A + BT + CT^2 + DT^3 \qquad (4)$$

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + E/T^2 \qquad (5)$$

Ele folosesc la calculul densităţii lichidelor (1), al viscozităţii gazelor (2) şi lichidelor (3), pentru conductivitatea termică a fluidelor în general (4) şi a căldurii specifice, indiferent de starea de agregare (5).

Relaţiile (1)...(5) au fost puse sub forma:

$$CT^3 + UT^2 + VT - E \cdot \rho_l + W - T \cdot \rho_1 = \sigma \qquad (1a)$$

în care: $U = B + CE$; $V = A + BE$; $W = AE + D$

$$A \cdot T^{1,5} - B \cdot \mu_g - \mu_g T = \sigma \qquad (2a)$$

$$\ln(\mu_1) - A - \frac{B}{T} - \frac{C}{T^2} - \frac{D}{T^3} = \sigma \qquad (3a)$$

$$\lambda - A - BT - CT^2 - DT^3 = \sigma \qquad (4a)$$

$$C_p - A - BT - CT^2 - DT^3 - E/T^2 = \sigma \qquad (5a)$$

În acest fel constantele A, B... ce trebuie determinate apar la puterea întîi; relaţiile ($1_a - 5_a$) sînt liniare în raport cu aceste constante. Variabila σ este introdusă pentru a exprima diferenţa dintre proprietatea fizică măsurată sau provenită din aceasta şi expresia ei în raport cu temperatura. Cum σ poate fi pozitivă sau negativă, diferenţa dintre valoarea măsurată a proprietăţii fizice şi cea calculată se reprezintă prin σ^2. Însumarea acestor pătrate pentru toate datele tabelate, $\sum_1^m \sigma^2$ dă o măsură a tuturor diferenţelor dintre valorile calculate şi cele tabelate, în care acestea nu se compensează reciproc, pătratele fiind toate pozitive.

În continuare se caută acele valori ale constantelor pentru care se obţine valoarea minimă a sumei $\sum_1^m \sigma^2$. Acestea sînt constantele care dau valorile calculate, cele mai apropiate de cele tabelate pentru proprietăţile fizice considerate. Metoda „celor mai mici pătrate" necesită, deci, rezolvarea sistemelor de ecuaţii:

$$\sum_1^m \sigma \cdot \sigma'_{(A)} = 0 \qquad (6)$$

$$\sum_1^m \sigma \cdot \sigma'_{(B)} = 0$$

. . . . . .

fiecare conţinînd atîtea ecuaţii cîte constante erau în relaţia de calcul a proprietăţii fizice considerate; „m" este numărul de date experimentale.

La ICPUCR a fost folosită pentru toate relaţiile (1)—(5) aceeaşi schemă de calcul, prezentată în figura 1.

Rezultatele sînt prezentate în tabelele 1—5 şi au 6 cifre exacte, iar programele ca atare se găsesc în figurile 2—6.

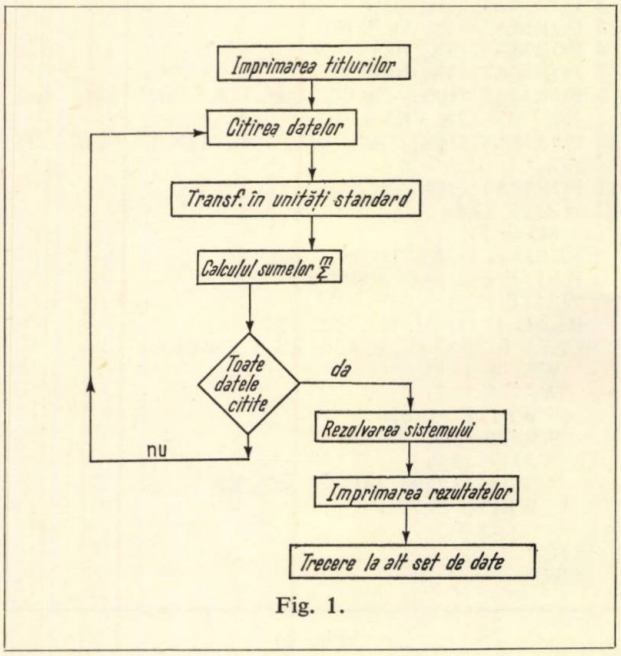


Fig. 1.

PROGRAM PENTRU TRANSFORMAREA OBSERVAȚIILOR EXPERIMENTALE, IZOBARE, ÎN CONSTANTE ALE RELAȚIEI BENSON MODIFICATĂ.

RHOLIQ = A + B*T + C*T*T + D/(T + E)

UNITAȚI

RHOLIQ KG/M3
T GRd. KELVIN
M1, M2, M3, Indici de transformare pentru subrutina TRNSF3
M1 = 1 KG/M3, =2 GR/CM3, =3 MOL/L, =4 L/MOL, =5 LB/CUFT
M2 = 1 — grd. celsius/ = 2 — grd. kelvin/ = 3 — grd. fahrenheit
M3 = Indice de ieșire pentru temperatura — P.T. SUBRTN. TRNSF3

INTRODUCEREA DATELOR ÎN PROGRAM

Prima cartelă precizează lichidul, presiunea, domeniul de temperaturi, de ex.: 'apa, la saturație, 0—30 grd. celsius'

A doua cartelă conține M (nr. de observații) din coloana 4 spre stînga și M1 și M2 în coloanele 8 și 12 respectiv

Conține de asemenea greutatea moleculară 'GRMOL' în coloanele 13—32 scrisă cu punct zecimal — Daca M1=1, sau = 2, sau = 5, se pune GRMOL = 0. Cartelele următoare conțin observații — densități scrise obișnuit cu punct zecimal în coloanele 6—26 și la fel temperaturi în col. 26—45

Fig. 2*a*

```
      DIMENSION ALFNUM (20) ,A(5,5) ,B(5) ,C(5)
      COMMON /INDEX/ M1 ,M2 ,M3, M
    1 FORMAT(2014)
    2 FORMAT(20A4)
    3 FORMAT(2X,100('—')/1 X, 'Calculul constantelor A, B,
      C, D, E, din ecuația
      2 lui Benson, modificată, pentru densitatea lichidelor—'/
      /100('—')//
      218X, 'ROLIQ = A + B*T + C*T*T + D/(T + E)'/
      3 2X,100('—') /20X, 'date inițiale'/100('—')/
      /20X.
      4 'În unități conf. MI,M2', 30X, 'în unități standard'/100
      ('..')//15X,
      5 'Temperatura', 8X, 'densitate ',17X,
      2 'Temperatura ABC. ',8X, 'densitate'/
      6100('—'))
    4 FORMAT (1H1, 100('—'))
    5 FORMAT (5X, 6E20.10)
    6 FORMAT (3X, 100('—'))
    7 FORMAT (3X, 100('*'))
    9 FORMAT (100('—')/3X, 'M', 2X, 'M1', 2X, 'M2',
      2X, 'M3', 2X, 'KS')
   10 FORMAT (16X, 'A', 19X, 'B', 19X'C', 19X, 'D',
      19X, 'E'/100('·'))
   11 FORMAT (314, F20.14)
   33 WRITE (3,4)
        M3 = 2
      READ (1,2) ALFNUM
      WRITE (3,2) ALFNUM
      WRITE (3,3)
      READ (1,11) M, M1, M2, GRMOL
      CALL RGRS3 (A, B, C, S, KS, GRMOL)
        WRITE (3,6)
        WRITE (3,7)
          WRITE (3,10)
        WRITE (3,5) B
        WRITE (3,9)
        WRITE (3,1) M, M1, M2, M3, KS
          WRITE (3,7)
            GO TO 33
   34 STOP
      END
```

Fig. 2*b*

```
      SUBRUTINE RGRS3 (A, B, C, N, KS, GRMOL)
      Calculul coeficienților relației RHOLIQ = A + B*T +
      + C*T**2 + D/(T + E). Coeficienții trec în vectorul B
      DIMENSION A (N, M), B(N), C(N)
        COMMON/INDEX M1, M2, M3, M
    2 FORMAT (5X, E20.7,5F20.7)
    3 FORMAT (1H+ ,60X,F20.6, E20.6)
    4 FORMAT (5X,F20.6, E20.6)
      DO 10 L = 1,N
      B(L) = 0
      DO 10 L1 = 1,N
   10 A(L,L1) = 0
      DO 100 1 = 1,10000
   36 READ (1,2, END = 37, ERR = 36) VISCL, T
            WRITE (3,4) T, VISCL
      CALL TRNSF3 (VISCL, T, GRMOL)
            WRITE (3,3)T, VISCL
      C(N) = — VISCL
      C(1) = 1
      DO 11 I3 = 3,N
   11 C(I3 — 1) = C(I3 — 2)*T
      DO 12 I12 = 1,N
      DO 12 I13 = 1,N
   12 A(I13, I12) = C(I13)*C(I12) + A(I13,I12)
      DO 13 I13 = 1,N
    13 B(I13 = B(I13) + VISCL*T*C(I13)
      13 B (I13 = B(I13) VISCL=T=C(I13)
  100 CONTINUE
   37   M = I —1
      CALL SIMQ(A, B, N, KS)
      ALT = B(3)
      B(3) = B(4)
      B(4) = ALT
      ALT = B(2)
      B(2) = B(4) — B(3)*B(5)
      B(4) = ALT
      ALT = B(1)
      B(1) = B(4) — B(2)*B(5)
      B(4) = ALT — B(1)*B(5)
        RETURN
        END
```

Fig. 2*c*

```
      SUBROUTINA TRNSF3 (VISCL, T,GRMOL)
        M3 = 1 grd. celsius/ = 2 grd. kelvin/ = 3 1/
        /grd. celsius/ = 4 1/grd. kelvin
        COMMON /INDEX/ M1, M2, M3, M
      REAL A1(6)/1., 1000., 1., 1., 16.018548/
        VISCL = VISCL * A1 (M1)
      IF(M1.EQ.3) VISCL = VISCL*GRMOL
      IF(M1.EQ.4) VISCL = GRMOL/VISCL
      IF(M3.EQ.(M2+2)) GO TO 9
      IF(M2.EQ.M3.AND.(M2.L T.3) GO TO 40
        GO TO (30, 6, 7), M2
    6   T = T — 27315.E — 02
        GO TO 30
    7   T = (T — 32.)/1.8
   30   GO TO (40, 8, 9, 10), M3
    8 T = T + 27315.E — 02
        GO TO 40
    9   T = 1./T
        GO TO 40
   10   T = 1./(T + 27315.E—02)
   40   RETURN
      END
```

Fig. 2*d*

PROGRAMUL TRANSFORMĂ DATELE EXPERIMENTALE IZOBARE ÎN CONSTANTE ALE RELAȚIEI LUI SUTHERLAND

```
VISCOZITATEA DINAMICĂ A GAZELOR = A* T**1.5/
 /(B + T)
UNITĂȚI
Viscozitatea se calculează în Kg/(M.S); T în grd. kelvin
M = Nr. Observații, M1 = indice unități viscozitate, M2 =
 = IDEM TEMP (T)
M1 = 1 KG/M.S/ = 2 CGS/ =3 CP/ =4 MKGFS/ =5
 LBFTS/ =6 LBFTHR
 M2 = 1 — grd. celsius /= 2 — grd. kelvin /=3— grd.
 fahrenheit.
Programul nu admite VISCG = 0.
INTRODUCEREA DATELOR
Prima cartelă indică în coloanele 2—80 denumirea cazului,
 presiunea și domeniul de temperaturi ex 'AZOT, 0—50
 ATA, 20—300 grd. celsius'.
A doua cartelă cuprinde numărul de observații, din coloana 15
 spre stînga, și indicii M1 și M2 Pe coloanele 25 respectiv 35
 indicii precizează unitățile în care sînt introduse observațiile
Cele M (= Nr. de observații) cartele următoare cuprind
 viscozități, din coloana 25 spre stînga, scrise in formă
 exponențială cu 7 zecimale, și temperaturi, în oricare din
 coloanele 26—45 în formă obișnuită, cu punct zecimal.
DIMENSION ALFNUM (20)
  REAL A/C./,B/C./C./C./D/C./
```

Fig. 3a

```
 1 FORMAT (5X,3I10)
 2 FORMAT (5X,E20.7,5F20.7)
 3 FORMAT (1H +, 60X,E20.7,2F20.7)
 4 FORMAT (1HO, 80('X')//10X, 'Constantele ecuației lui
   Sutherland'/
     2   100('· ')/          16X, 1HA, 18X, 1HB/80('—')
 5 FORMAT (1HO,80('x'))
 6 FORMAT (5X,6E20.8)
 8 FORMAT(1H+, 'M'=', 11X, 'M1=',7X, 'M2=')
18 FORMAT(20A4)
```

Fig. 3b

```
14 FORMAT(1H1,100('x'))
16 FORMAT(1HO,100('—')/20X, 'Calculul constantelor
   ecuației lui',
   2'SUTHERLAND'/100('=')/10X, 'Date inițiale'/100
   ('—')/
   210X, 'Unități conf. M1, M2', 40X, 'unități standard'
   /100('. .'))
   READ(1,13)ALFNUM
   WRITE(3,14)
   READ(1,1)M, M1, M2
   WRITE(3,13) ALFNUM
      WRITE(3,16)
   DO IO I1 = 1,M
   READ (1,2) VISCG, T
      WRITE(3,2) VISCG, T
         CALL TRANSF4(VISCG, T, M1, M2)
      WRITE(3,3) VISCG,T
   A = SUMA(T), B = SUMA(T**3/VISCG**2), C =
   = SUMA ((T**1,5)/VISCG), D = SUMA(T**2,5/VISCG)
   A = A + T
   F = SORT(T)
   G = (T*F)/VISCG
   C = G + G
   E = G*G
   B = B + E
   10 D = D + G*T
   D1 = (FLOAT(M)*B) — C*C
   A1 = (FLOAT(M)*D — A*C)/D1
   B1 = (C*D — A*B)/D1
   WRITE(3,4)
   WRITE(3,6) A1, B1
   WRITE(3,5)
      WRITE(3,9)
      WRITE(3,5)
800 STOP
    END
```

Fig. 3c

```
  SUBROUTINE TRANSF4 (A, B, M1, M2)
    TRANS4 Transformă unitățile de temperatură și
    viscozitate
  REAL A1(6)/1., 0.1, 0.001, 9.80665, 1.4882, 4.1338E—04/
    A = A*A1(M1)                                        30
30 GO TO (11, 31, 13),  M2
11 B = B + 27315.E—02
   GO TO 31
13 B = (B — 32.)/1.8+27315.E—02
31 RETURN
   END
```

Fig. 3d

PROGRAM PENTRU TRANSFORMAREA OBSERVAȚIILOR EXPERIMENTALE, IZOBARE, ÎN CONSTANTE ALE RELAȚIEI LUI GIRIFALCO.

```
Viscozitatea dinamică a lichidelor = A + B/T + C/(T* T)+
 + D/(T**3)
UNITĂȚI
VISCL   KG/M.S
T       grd. kelvin
M1, M2, M3 Indici de transformare pentru subrtn. TRNSF6
M1 = 1 KG/M.S/ = 2CGS/ =3 CP/ =4 MKGFS/ =5
LBFTS/ =6 LBFTHR
M2 = 1 — grd. celsius/ =2 — grd. kelvin/ =3 — grd.
fahrenheit.
M3 = Indice de ieșire pentru temperatura — PT. SUBRTN.
TRNSF6
INTRODUCEREA DATELOR ÎN PROGRAM
Prima cartelă precizează lichidul, presiunea, domeniul de
temperaturi de ex. 'APA, la saturație, 0—300 grd. celsius'
A doua cartelă conține M(nr. de observații) din coloana 4
  spre stînga și M1 S1 M2 în coloanele 8 și 12 respectiv.
  Cartelele următoare conțin observații — vîscozități scrise
    în formă exponențială din coloana 25 spre stînga și
    temperaturi scrise obișnuit cu punct zecinal în' coloanele
    26—45
DIMENSION ALFNUM (20), A(4,4), B(4), C(4)
COMMON                /INDEX/  M1, M2, M3, M
```

Fig. 4*a*.

```
 1 FORMAT (20I4)
 2 FORMAT (20A4)
 3 FORMAT (2X, 100('—')/10X,  'Calculul constantelor
   A, B, C, D din ecuația
   2 lui GIRIFALCO pentru viscozitatea lichidelor—'/
   /100('· ')//
   2              2X, LN(VISCL) = A + B/T + C/(T*T +
                  D/Txx3
   3              2X,100('—') /20X, 'date inițiale'/100('—')/
                  /20X,
   4 'În unități conf. M1, M2', 30X, 'în unități standard'/
   /100('· ')//15X,
   5 'Temperatura' 8X, vîscozitate', 17X,
   2 '1./temperatura ABS.', 8X, 'vîscozitate'/
   6100('—')
 4 FORMAT (1H1,100('—'))
 5 FORMAT (5X,6E20.10)
 6 FORMAT (3X,100('—'))
 7 FORMAT (3X,100('*'))
 9 FORMAT (100('—')/3X, 'M', 2X, 'M1', 2X, 'M2',
   2X, 'M3', 2X, 'KS')
10 FORMAT (15X, 'A', 19X, 'B', 19X, 'C', 19X, 'D'/100
   ('· '))
33 WRITE (3,4)
     M3=4
   READ(1,2)ALFNUM
   WRITE(3,2) ALFNUM
   WRITE(3,3)
      RED (1,1) M, M1, M2
   CALL RGRS6 (A,B,C,4,KS)
     WRITE(3,6)
     WRITE(3,7)
```

Fig. 4*b* (continuare)

Fig. 4*b* (urmare)

```
      WRITE(3,6)
      WRITE(3,7)
        WRITE(3,10)
    WRITE(3,5)
    WRITE(3,9)
    WRITE(3,1) M, M1, M2, M3, KS
      WRITE(3,7)
        GO TO 33
34  STOP
    END
```

Fig. 4b

```
    SUBROUTINE RGRS6 (, A, B, C, N, KS)
    Calculul coeficienţilor relaţiei LN(VISCL) = B1 +
      + B2*T + B3*T*T  + . . . . . BN*T**(N — 1)
    Coeficienţii trec în vectorul B
    DIMENSION A(N,N), B(N), (C(N)
      COMMON /INDEX/ M1, M2, M3, M
  2 FORMAT (5X,E20.7,5F20.7)
  3 FORMAT (1H+ ,60X,F20.6 ,E20.6)
  4 FORMAT (5X,F20.6 ,E20.6)
    C(1)=1.
    DO 10 L = 1,4
    B(L) = 0.
    DO 10 L1 = 1,4
 10 A(L,L1) = 0.
    DO 100 I = 1,M
    READ (1,2) VISCL ,T
          WRITE (3,4)  T, VISCL
    CALL TRNSFS (VISCL, T)
      WRITE (3,3) T, VISCL
    VISCL = ALOG(VISCL)
    DO 11 I3 = 2,4
 11 C(I3) = 3(I3 — 1)*T
    DO 12 I12 = 1,4
    DO 12 I13 = 1,4
 12 A(I13,I12) = C(I13)*C(I12) + A(I13,I12)
    DO 13 I13 = 1,N
 13 B(I13) = B(I13) + VISCL*D(I13)
100 CONTINUE
    CALL SIMQ(A, B, N, KS)
      RETURN
    END
```

Fig. 4c

```
    SUBROUTINE TRNSF5 (VISCL,T)
      M3 = 1 — grd.  celsius/ = 2 — grd.  kelvin/ = 3 — 1/
      /grd. celsius/4 = 4 — 1/grd. kelvin
      COMMON  /INDEX/  M1, M2, M3, M
    REAL A1 (6)/1., 0.1,0.001,9.80665,1.4882,4.1338E — 04/
        VISCL = VISCL *A1(M1)
    IF (M3.EQ.(M2 + 2))  GO TO 9
    IF(M2.EQ.M3.AND.(M2.LT.3)) GO TO 40
      GO TO (30,6,7),M2
  6     T = T — 27315.E — 02
      GO TO 30
  7     T = (T — 32.)/1.8
 30     GO TO (40,8,9,10),  M3
  8  T = T + 27315.E — 02
      GO TO 40
  9   T = 1./T
      GO TO 40
 10     T = 1./(T+ 27315.E — 02)
 40     RETURN
    END
```

Fig. 4d

PROGRAM PENTRU TRANSFORMAREA OBSERVAŢIILOR EXPERIMENTALE IZOBARE ÎN CONSTANTE ALE RELAŢIEI

Conductivitatea termică a gazelor şi lichidelor = A + B*T + + C*T**2 + D*T**3

UNITĂŢI

LAMBDA JOULE/M*S*GRD = N/S GRD
T GRD. CELSIUS
M1, M2, M3 indici de transformare pentru SUBRTN TRNSF6
M1 = 1 MKS, =2 CGS, =3 KCAL/MHR. Grd-celsius, =4 BTU/FT.HR.GRD-F.
M2 = 1 — grd. celsius / =2 — grd. kelvin/ = 3 — grd. fahrenheit
M3 = Indice de ieşire pentru temperatura — PT. SUBRTN. TRNSF6

INTRODUCEREA DATELOR

Prima cartelă indică fluidul, presiunea, domeniul de temperaturi.

EX. 'BENZEN, 1 KGF/CM2, 20—80 grd. celsius'

A doua cartelă cuprinde M (nr. de observaţii) din coloana 10 spre stînga şi M1, M2, în coloanele 20 respectiv 30.

Următoarele M cartele cuprind observaţii — conductivităţi şi temperaturi între coloanele 6—20 respectiv 21—35, oriunde dacă sînt scrise cu punct zecimal, începînd cu coloanele 20 respectiv 35 spre stînga dacă sînt scrise exponenţial

Fig. 5*a*.

```
    DIMENSION ALFNUM (20) ,A(4,4) ,B(4) ,C(4)
      COMMON /INDEX/ M1,M2,M3,M      ,KS
  1 FORMAT(8I10)
  2 FORMAT(100('*')/15X, 'Calculul constantelor ecuaţiei'/
    /100('..')/10X,
    2 'Conductivitatea termică a gazelor şi lichidelor =
    = A + B*T + C*T**2',
    3 '+D*T**3'/100('—')/
    4                  20X, 'date iniţiale'/100('. ')/5X,
                                'în unităţi',
    2 'CONF. M1,M2', 30X, 'în unităţi standard'//100(+'')//
    9                  7X, 'TEMPERATURA', 4X,
    3 'Conductivitatea termică', 8X, 'temperatura', 9X,
      'conductivitate',
    4 'Termica'/100('—'))
  5 FORMAT(10X,4E20.10)
  6 FORMAT (100('*')/5X, 'constantele ecuaţiei lambda =
    = A + B*T + C*T**2 + D*T*2*3' //100('—')/19X,
    'A', 19X, 'B', 19X, 'C', 19X, 'D'/100('. '))
  7 FORMAT (1H1,100('*'))
  8 FORMAT(6I4)
  9 FORMAT (100('*')/3X, 'M', 2X, 'M1', 2X, 'M2', 2X,
    'M3', 2X, 'KS'/100('. '))
 15 FORMAT (1HO,100('—') )
 22 FORMAT(20A4)
 33 WRITE (3,7)
      READ(1,22)ALFNUM
      WRITE(3,22)ALFNUM
      M3 = 1
        READ  (1,1) M,M1,M2
    WRITE(3,2)
    CALL RGRS6(A,B,C,4)
    WRITE(3,6)
    WRITE (3,5) B
    WRITE(3,9)
    WRITE (3,8) M,M1,M2,M3,KS
    WRITE (3,I5)
        GO TO 33
 34 STOP
    END
```

Fig. 5b

```
      SUBROUTINE TRNSF6 (LAMBDA,T)
        M3 = 1 — grd. celsius/ = 2 — grd. kelvin/ = 3 — 1/
        /grd. celsius/ = 4 — 1/grd. kelvin
      DIMENSION (A(4,4),B(4),C(4)
        COMMON /INDEX/ M1,M2,M3,M
      REAL A1(4) /1.,0.00001,1.1622,1.7307/
        REAL LAMBDA
          LAMBDA = LAMBDA*A1(M1)
      IF (M3.EQ.(M2 + 2)) GO TO 9
      IF (M2.EQ.M3.AND.(M2.LT.3)) GO TO 40
        GO TO (30,6,7,)M2
    6     T = T — 27315.E — 02
        GO TO 30
    7     T = (T — 32.)/1.8
    8     GO TO (40,8,9,10),M3
    8   T = T + 27315.E — 02
        GO TO 40
    9   T = 1./T
        GO TO 40
   10     T = 1./(T + 27315.E — 02)
    4 RETURN
      END
      SUBROUTINE RGRS6(A,B,C,N)
      Calculul coeficienţilor relaţiei LAMBDA = B1 + B2*T+
      + B3*T*T                + . . . BN*T**(N — 1)
      N =    Număr de constante în ecuaţie
      Coeficienţii trec în vectorul B
      COMMON /INDEX/ M1,M2,M3,Mt                ,KS
      DIMENSION A(N,N),B(N),C(N)
        REAL LAMBDA
    2 FORMAT(5X,5F15.5)
```

Fig. 5c.

```
    3 FO RMAT (1H+,50X,3F20.B)
      C(1)= 1.
      DO 10 L = 1, N
      B(L) = O.
      DO 10 L1 = 1,M
    1 A(L,L1) = 0.
      DO 100 1 = 1,10000
   30 READ (1,2,END = 37,ERR = 36)  LAMBDA,T
          WRITE (3,2) T,LAMBDA
      CALL TRNSF6 (LAMBDA,T)
          WRITE (3,3) T,LAMBDA
      DO 11  I3 = 2,N
   11 C(I3) = C(I3—1)*T
      DO 12 I12 = 1,N
      DO 12 I13 = 1,N
   12 A(I13,I12) = C(I13)*A(I13,I12)
      DO 13 I13 = 1,N
   13 B(I13) = B(I13) + LAMBDA*C(I13)
  100 CONTINUE
                M = I — 1
      CALL SIMQ(A,3,N,KS)
      RETURN
      END
```

Fig. 5d.

PROGRAM PENTRU TRANSFORMAREA OBSERVAŢIILOR EXPERIMENTALE, IZOBARE ÎN CONSTANTE ALE RELAŢIEI

CĂLDURĂ SPECIFICĂ = A + B*T + C*T**2 + D*T**3 + E/T**2

UNITĂŢI

Căldura specifică se calculează în M**2/GRD./S**2 = = J/KG. grd. celsius — temperatura în grd. kelvin — M = NR. DE OBSERVAŢII, M1, M2 = indici de transformare a unităţilor de intrare.
M1 = 1 — J/(KG. grd. kelvin), =2—CGS, =3— KCAL/KG — grd. kelvin)Y
=4— BTU/LB. grd. fahrenheit).
M2 = 1 — grd. celsius /2— grd. kelvin = 3 — grd. fahrenheit.

Fig. 6a (continuare)

Fig. 6a (urmare)

XXXX INTRODUCEREA DATELOR

Prima cartelă cuprinde fluidul, presiunea şi domeniul de temperatură. DE EX. 'AMONIAC, 3 KGF/CM2, 100—250 grd. celsius.
A doua cartelă cuprinde indicii — M incepînd din coloana 10 spre stînga, şi M1,M2, în coloanele 20 respectiv 30.
Următoarele cartele cuprind observaţii — calduri specifice din coloana 25 spre stînga dacă sînt scrise în forma exponenţială, şi în coloanele 6—25 dacă sînt scrise obişnuit, cu punct zecimal —

```
      DIMENSION ALFNUM (20),A(5,5),B(5),C(5)
      COMMON          /INDEX/ M1,M2,M3,M
    1 FORMAT (8I10)
    2 FORMAT (1H1,100('*')/20A4)
    3 FORMAT (1HO,100('—')/15X, 'calculul constantelor
      ecuaţiei — '//
```

Fig. 6a.

```
      8100('. ')//12X,
      2 'Căldura specifică = A + B*T + C*T**2 + D*T**3+
        + E/T**2'/100('—')//
      320X, 'Datele iniţiale'//100('. ')//
      412X, 'Unităţi conf. M1,M2', 40X, 'în unităţi standard'/
      /100('. .'))
    5 FORMAT (20A4)
   33 READ(1,5)ALFMUM
      WRITE(3,2) ALFNUM
      WRITE(3,3)
      READ (1,1) M,M1,M2
      CALL RGRS3(A,B,C,5)
          GO TO 33
   34 STOP
      END
```

Fig. 6b.

SUBRUTINE RGRS3 (A,B,C,N). Calculul coeficienţilor relaţiei — CSPEC = B1 + B2*T + B3*T**2 + B**T**3 + + B5/T**2

```
      COMMON          /INDEX/ M1,M2,M3,M
      DIMENSION A(N,N),3(N),C(N)
    1 FORMAT (8I10)
    2 FORMAT (5X,E20.7,5F20.7)
    3 FORMAT(1H + ,60X,2F20.10)
    6 FORMAT (100('*'))
    7 FORMAT (100('*')/5X, 'constantele relaţiei de calcul
      a caldurii',
      2 'Specifice'/16X, 'A', 25X, 'B' 21X, 'C', 21X, 'D',
        21X, 'E', 10X/120('. .'))
   14 FORMAT (9X, 'M', 8X, 'M1', 8X, 'M2', 8X, 'KS')
   17 FORMAT (5X,5E22.8)
      C(1) = 1.
      DO 10 L = 1,N
      B(L) = 0.
      DO 10 Li = 1,N
   10 A(L,L1) = 0.
      DO 100 I = 1,10000
   36 READ(1,2,END = 37,ERR = 36)CSPEC,T
      WRITE(3,2) CSPEC,T
      CALL TRNSF3(CSPEC,T)
      WRITE (3,3) T,CSPEC
      DO 11 I3 = 3,N
   11 C(I3 — 1) = C(I3—2)*T
                          C(N) = 1./C(3)
      DO 12 I12 = 1,N
      DO 12 I13 = 1,N
   12 A(I13,I12) = C(I13)*C(I12) + A(I13,I12)
      DO 13 I13 = 1,N
   13 B(I13) = B(I13) + CSPEC*C(I13)
  100 CONTINUE
   37       M = I — 1
      CALL SIMQ(A,B,N,KS)
      WRITE(3,6)
        WRITE(3,7)
```

Fig. 6c.

```
      WRITE (3,17) B
      WRITE(3,6)
      WRITE(3,14)
      WRITE(3,1)M,M1,M2,KS
      WRITE (3,6)
      RETURN
      END
      SUBROUTINE TRNSF3 (AB,T)
      COMMON          /INDEX  M1,M2,M3,M
      REAL A1(4),/1.,1.E — 04,4184.,4184./
      AB = AB*A1(M1)
      GO TO(30,31,32),M2
   32 T = (T — 32.)/1.8
   30 T = T + 27315.E — 02
   31 RETURN
      END
```

Fig. 6d

Tabela 1

CONSTANTELE RELAȚIEI (I) DE CALCUL AL DENSITĂȚII LICHIDELOR

Fluid	Domeniu de temperaturi, °C	A	B	C	D	E
Azot	65; 120 °K	$0{,}3786301 \cdot 10^{3}$	$0{,}1198131 \cdot 10^{2}$	$-0{,}9079057 \cdot 10^{-1}$	$0{,}8506133 \cdot 10^{3}$	$-0{,}5787933 \cdot 10^{2}$
Oxigen la saturație	—120; —190	$0{,}1435385 \cdot 10^{4}$	$-0{,}157550 \cdot 10^{1}$	$-0{,}1763701 \cdot 10^{-1}$	$0{,}94275 \cdot 10^{3}$	$-0{,}1574211 \cdot 10^{3}$
Oxigen 10 kgf/cm²	—155; —190	$-0{,}519311 \cdot 10^{4}$	$0{,}3906508 \cdot 10^{2}$	—0,1256958	$0{,}6877046 \cdot 10^{6}$	$0{,}8940491 \cdot 10^{2}$
Oxigen 20 kgf/cm²	—145; —190	$0{,}8072263 \cdot 10^{3}$	$0{,}5425432 \cdot 10^{1}$	$-0{,}4538548 \cdot 10^{-1}$	$0{,}2323416 \cdot 10^{5}$	$0{,}1900407 \cdot 10^{2}$
Oxigen 30 kgf/cm²	—135; —190	$0{,}1432726 \cdot 10^{4}$	$-0{,}3878975 \cdot 10^{-1}$	$-0{,}3013748 \cdot 10^{-1}$	$-0{,}9728125 \cdot 10^{3}$	$-0{,}6672363 \cdot 10^{2}$
Oxigen 40 kgf/cm²	—130; —190	$0{,}1376168 \cdot 10^{4}$	$0{,}9731293 \cdot 10^{-2}$	$-0{,}2833393 \cdot 10^{-1}$	$0{,}4475 \cdot 10^{2}$	$-0{,}1177134 \cdot 10^{3}$
Oxigen 50 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}1463457 \cdot 10^{4}$	$-0{,}2143303 \cdot 10^{1}$	$-0{,}1314199 \cdot 10^{-1}$	$0{,}1148125 \cdot 10^{4}$	$-0{,}1582574 \cdot 10^{3}$
Oxigen 60 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}153185 \cdot 10^{4}$	$-0{,}336937 \cdot 10^{1}$	$-0{,}4888594 \cdot 10^{-2}$	$0{,}307 \cdot 10^{4}$	$-0{,}1673028 \cdot 10^{3}$
Oxigen 70 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}1396468 \cdot 10^{4}$	—0,7159739	$-0{,}2262527 \cdot 10^{-1}$	$-0{,}1768125 \cdot 10^{3}$	$-0{,}1422865 \cdot 10^{3}$
Oxigen 80 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}134251 \cdot 10^{4}$	0,5976782	$-0{,}2916425 \cdot 10^{-1}$	$0{,}11975 \cdot 10^{3}$	$-0{,}1176904 \cdot 10^{3}$
Oxigen 90 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}1497802 \cdot 10^{4}$	$-0{,}2854206 \cdot 10^{1}$	$-0{,}9693101 \cdot 10^{-2}$	$0{,}4525 \cdot 10^{3}$	$-0{,}1583265 \cdot 10^{3}$
Oxigen 100 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}1361358 \cdot 10^{4}$	$0{,}8887482 \cdot 10^{-1}$	$-0{,}253081 \cdot 10^{-1}$	$0{,}976875 \cdot 10^{2}$	$-0{,}112525 \cdot 10^{3}$
Oxigen 110 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}1458193 \cdot 10^{4}$	$-0{,}1993261 \cdot 10^{1}$	$-0{,}1487411 \cdot 10^{-1}$	$-0{,}7575 \cdot 10^{2}$	$-0{,}1351539 \cdot 10^{3}$
Oxigen 120 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}13971 \cdot 10^{4}$	—0,7575312	$-0{,}2027375 \cdot 10^{-1}$	$0{,}64125 \cdot 10^{2}$	$-0{,}1192102 \cdot 10^{3}$
Oxigen 130 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}1439777 \cdot 10^{4}$	$-0{,}1557065 \cdot 10^{1}$	$-0{,}1640525 \cdot 10^{-1}$	$-0{,}66375 \cdot 10^{2}$	$-0{,}1156 \cdot 10^{3}$
Oxigen 140 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}1455909 \cdot 10^{4}$	$-0{,}2010324 \cdot 10^{1}$	$-0{,}1358877 \cdot 10^{-1}$	$-0{,}285625 \cdot 10^{2}$	$-0{,}1343968 \cdot 10^{3}$
Oxigen 150 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}1378427 \cdot 10^{4}$	—0,6047268	$-0{,}1916735 \cdot 10^{-1}$	$-0{,}35375 \cdot 10^{2}$	$-0{,}8964615 \cdot 10^{2}$
Oxigen 160 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}1258323 \cdot 10^{4}$	0,8012581	$-0{,}2327118 \cdot 10^{-1}$	$0{,}702625 \cdot 10^{3}$	$-0{,}6196796 \cdot 10^{2}$
Oxigen 170 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}1311969 \cdot 10^{4}$	0,1577730	$-0{,}2076793 \cdot 10^{-1}$	$0{,}1276875 \cdot 10^{3}$	$-0{,}7692557 \cdot 10^{2}$
Oxigen 180 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}138952 \cdot 10^{4}$	—0,8967237	$-0{,}1681951 \cdot 10^{-1}$	$-0{,}150625 \cdot 10^{2}$	$-0{,}9995827 \cdot 10^{2}$
Oxigen 190 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}1448834 \cdot 10^{4}$	$-0{,}1964879 \cdot 10^{1}$	$-0{,}1213048 \cdot 10^{-1}$	$-0{,}1125 \cdot 10^{1}$	$-0{,}1382886 \cdot 10^{3}$
Oxigen 200 kgf/cm²	—120; —190	$0{,}1200992 \cdot 10^{4}$	0,9652786	$-0{,}2138722 \cdot 10^{-1}$	$0{,}2520477 \cdot 10^{4}$	$-0{,}4756892 \cdot 10^{2}$

Tabela 2

CONSTANTELE RELAȚIEI (2) DE CALCUL AL VISCOZITĂȚII GAZELOR

Fluid	Domeniu de temperaturi, °C	A	B
Aer 1 kgf/cm²	0;700°C	$0{,}150997 \cdot 10^{-5}$	$0{,}124651 \cdot 10^{3}$
Argon 1 kgf/cm²	200;1000°K	$0{,}1912357 \cdot 10^{-5}$	$0{,}1365299 \cdot 10^{3}$
Neon 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}2336364 \cdot 10^{-5}$	$0{,}8882416 \cdot 10^{2}$
Acetonă-gaz 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}12673811 \cdot 10^{-5}$	$0{,}58908 \cdot 10^{3}$
Acetat de etil 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}1189461 \cdot 10^{-5}$	$0{,}5268923 \cdot 10^{3}$
n-Butanol 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}1054089 \cdot 10^{-5}$	$0{,}4693543 \cdot 10^{3}$
2-Propanol 1 kgf/cm²	0;500	$0{,}1135014 \cdot 10^{-5}$	$0{,}45567 \cdot 10^{3}$
1-Propanol 1 kgf/cm²	0;500	$0{,}1136265 \cdot 10^{-5}$	$0{,}458447 \cdot 10^{3}$
Etanol 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}1401907 \cdot 10^{-5}$	$0{,}5589666 \cdot 10^{3}$
Metanol 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}1666978 \cdot 10^{-5}$	$0{,}6035212 \cdot 10^{3}$
Tetraclorură de carbon 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}1261845 \cdot 10^{-5}$	$0{,}3588997 \cdot 10^{3}$
$C_2F_3Cl_3$ 1 kgf/cm²	—30;50	$0{,}7196895 \cdot 10^{-6}$	$0{,}6261484 \cdot 10^{2}$
CHF_2Cl 1 kgf/cm²	—50;100	$0{,}1111481 \cdot 10^{-5}$	$0{,}146596 \cdot 10^{3}$
$CHFCl_2$ 1 kgf/cm²	—20;100	$0{,}9433822 \cdot 10^{-6}$	$0{,}128536 \cdot 10^{3}$
CF_2Cl_2 1 kgf/cm²	—20;100	$0{,}8851072 \cdot 10^{-6}$	$0{,}6931906 \cdot 10^{2}$
$CFCl_3$ 1 kgf/cm²	—25;100	$0{,}9179161 \cdot 10^{-6}$	$0{,}1158706 \cdot 10^{3}$
CH_3Cl 1 kgf/cm²	—20;50	$0{,}1143305 \cdot 10^{-5}$	$0{,}2364816 \cdot 10^{3}$
Oxid de carbon 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}1427162 \cdot 10^{-5}$	$0{,}1219108 \cdot 10^{3}$
Vapori de apă 1 kgf/cm²	100;500	$0{,}2465683 \cdot 10^{-5}$	$0{,}109755 \cdot 10^{4}$
Toluen 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}8884604 \cdot 10^{-6}$	$0{,}331772 \cdot 10^{3}$
Benzen 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}1105718 \cdot 10^{-5}$	$0{,}462378 \cdot 10^{3}$
Acetilenă 1 kgf/cm²	0;150	$0{,}1060515 \cdot 10^{-5}$	$0{,}2302678 \cdot 10^{3}$
1-Butilenă 1 kgf/cm²	0;300	$0{,}1094066 \cdot 10^{-5}$	$0{,}4071382 \cdot 10^{3}$
trans-2-butena 1 kgf/cm²	0;300	$0.9317105 \cdot 10^{-6}$	$0{,}3326411 \cdot 10^{3}$
cis-2-butena kgf/cm²	0;300	$0{,}9317105 \cdot 10^{-6}$	$0{,}3326411 \cdot 10^{3}$
1-Butena 1 kgf/cm²	0;300	$0{,}1037985 \cdot 10^{-5}$	$0{,}3938445 \cdot 10^{3}$
Propilena 1 kgf/cm²	0;300	$0{,}1052686 \cdot 10^{-5}$	$0{,}3342522 \cdot 10^{3}$
Etilena 1 kgf/cm²	—50;500	$0{,}1054125 \cdot 10^{-5}$	$0{,}2288988 \cdot 10^{3}$
Ciclohexan 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}8560568 \cdot 10^{-6}$	$0{,}328385 \cdot 10^{3}$
n-Nonan 1 kgf/cm²	0;300	$0{,}5555869 \cdot 10^{-6}$	$0{,}2600408 \cdot 10^{3}$
n-Octan 1 kgf/cm²	0;200	$0{,}6470796 \cdot 10^{-6}$	$0{,}3187124 \cdot 10^{3}$
n-Heptan 1 kgf/cm²	0;300	$0{,}7289688 \cdot 10^{-6}$	$0{,}3609150 \cdot 10^{3}$
n-Hexan 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}9858695 \cdot 10^{-6}$	$0{,}4884927 \cdot 10^{3}$
2-Metilbutan 1 kgf/cm²	0;300	$0{,}841985 \cdot 10^{-6}$	$0{,}3278218 \cdot 10^{3}$
n-Pentan 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}9773648 \cdot 10^{-6}$	$0{,}450148 \cdot 10^{3}$
i-Butan 1 kgf/cm²	0;300	$0{,}1023123 \cdot 10^{-5}$	$0{,}4007058 \cdot 10^{3}$
n-Butan 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}1020238 \cdot 10^{-5}$	$0.4005786 \cdot 10^{3}$
Propan 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}1014992 \cdot 10^{-5}$	$0{,}3533897 \cdot 10^{3}$
Etan 1 kgf/cm²	—100;600	$0{,}1030529 \cdot 10^{-5}$	$0{,}2699146 \cdot 10^{3}$
Metan 1 kgf/cm²	—90;600	$0{,}9722098 \cdot 10^{-6}$	$0{,}1495636 \cdot 10^{3}$
Hidrogen 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}6884228 \cdot 10^{-6}$	$0{,}1057143 \cdot 10^{3}$
O_2 gazos 1 kgf/cm²	200;800	$0{,}1698167 \cdot 10^{-5}$	$0{,}1260188 \cdot 10^{3}$
Azot 1 kgf/cm²	—183;250	$0{,}1367494 \cdot 10^{-5}$	$0{,}9855522 \cdot 10^{2}$
Bioxid de carbon 1 kgf/cm²	20;250	$0{,}1591858 \cdot 10^{-5}$	$0{,}2533931 \cdot 10^{3}$
Bioxid de sulf 1 kgf/cm²	0;600	$0{,}1647799 \cdot 10^{-5}$	$0{,}3616262 \cdot 10^{3}$

Tabela 3

CONSTANTELE RELAȚIEI (3) DE CALCUL AL VISCOZITĂȚII LICHIDELOR

Apă	0:90	$-0,1360934 \cdot 10^{2}$	$0,3864185 \cdot 10^{4}$	$-0,1153366 \cdot 10^{7}$	$-0,1750174 \cdot 10^{9}$
Hidrogen lichid 1 kgf/cm²	15;21°K	$-0,9326894 \cdot 10^{1}$	$-0,1604241 \cdot 10^{3}$	$0,3578445 \cdot 10^{4}$	$-0,220997 \cdot 10^{5}$
Amoniac la saturație	30;132	$-0,2705 \cdot 10^{2}$	$-0,9788688 \cdot 10^{4}$	$-0,9409949 \cdot 10^{6}$	$-0,11035547 \cdot 10^{9}$
Oxigen lichid	54,4;125,6°K	$-0,1096624 \cdot 10^{2}$	$0,3153608 \cdot 10^{3}$	$-0,1222104 \cdot 10^{5}$	$0,3592083 \cdot 10^{6}$

Tabela 4

CONSTANTELE ECUAȚIEI (4) DE CALCUL AL CONDUCTIVITĂȚII TERMICE

Fluid, 1 kgf/cm²	Domeniu de temperaturi, °C	A	B	C	D
Bioxid de sulf	0;600	$0,8333148 \cdot 10^{-4}$	$0,3916773 \cdot 10^{-6}$	$0,1220216 \cdot 10^{-9}$	$-0,2209636 \cdot 10^{-13}$
Bioxid de carbon	—75;1200	$0,1610247 \cdot 10^{-1}$	$0,5790211 \cdot 10^{-4}$	$0,438168 \cdot 10^{-7}$	$-0,2521522 \cdot 10^{-10}$
Azot	—170;600	$0,240374 \cdot 10^{-1}$	$0,7582256 \cdot 10^{-4}$	$-0,4598336 \cdot 10^{-6}$	$0,230533 \cdot 10^{-10}$
Amoniac gaz	0;500	$0,2104850 \cdot 10^{-1}$	$0,1177546 \cdot 10^{-3}$	$0,1119159 \cdot 10^{-6}$	$-0,3465869 \cdot 10^{-10}$
Amoniac lichid — la saturație	20;132	$0,5332701 \cdot 10^{-4}$	$-0,3150414 \cdot 10^{-6}$	$0,2702929 \cdot 10^{-8}$	$-0,1833649 \cdot 10^{-10}$
Oxigen	0;600	$0,2453628 \cdot 10^{-1}$	$0,840742 \cdot 10^{-4}$	$-0,1939471 \cdot 10^{-7}$	$-0,3196886 \cdot 10^{-11}$
Hidrogen lichid	16;30°K	0,3423268	$-0,2581123 \cdot 10^{-2}$	$-0,2181524 \cdot 10^{-4}$	$-0,3205616 \cdot 10^{-7}$
Hidrogen gaz	—250;600	0,1689094	$0,52747 \cdot 10^{-3}$	$-0,2806437 \cdot 10^{-6}$	$0,1950998 \cdot 10^{-6}$
Apa — vapori	100;500	$0,1765602 \cdot 10^{-1}$	$0,5891448 \cdot 10^{-4}$	$0,9841335 \cdot 10^{-7}$	$-0,351669 \cdot 10^{-10}$
Hidrogen gaz	—250;1800	0,1576834	$0,4884142 \cdot 10^{-3}$	$-0,398102 \cdot 10^{-7}$	$0,2789921 \cdot 10^{-10}$

Tabela 5

CONSTANTELE RELAȚIEI (5) DE CALCUL AL CĂLDURILOR SPECIFICE A FLUIDELOR

Fluid	Temperaturi, °C	Presiune kgf/cm²	Constante				
			A	B	C	D	E
SO_2	0; 600	1	129,5772	1,933496	$-1,948207 \cdot 10^{-3}$	$7,277136 \cdot 10^{-7}$	$5,946715 \cdot 10^{6}$
CO_2	—50; 550	1	582,1072	1,024335	$-2,083411 \cdot 10^{-4}$	$-1,959685 \cdot 10^{-7}$	$-9,340889 \cdot 10^{5}$
CO_2	—30; 50	1	542,0798	—5,074135	$3,121547 \cdot 10^{-2}$	$-4,275751 \cdot 10^{-5}$	$1,662065 \cdot 10^{7}$
N_2	—170; 550	1	1055,153	—0,1620485	$3,613886 \cdot 10^{-4}$	$-6,481616 \cdot 10^{-8}$	$2,356441 \cdot 10^{5}$
O_2	—170; 550	1	941,5762	—0,4039307	$1,330142 \cdot 10^{-3}$	$-8,142753 \cdot 10^{-7}$	$2,326064 \cdot 10^{5}$
H_2O (vap	100; 500	1	1021,333	0,9053402	$1,500902 \cdot 10^{-3}$	$-1,317224 \cdot 10^{-6}$	$7,272742 \cdot 10^{7}$

(continuare)

Tabela 5 *(urmare)*

Fluid	Temperaturi, °C	Presiune kgf/cm²	Constante				
			A	B	C	D	E
H_2O (vap)	100; 360	1	—645,7742	4,679158	$5{,}220994 \cdot 10^{-5}$	$-2{,}661851 \cdot 10^{-6}$	$1{,}50393 \cdot 10^{8}$
H_2O (liq)	0; 100	1	4873,926	—2,935106	$-4{,}372105 \cdot 10^{-3}$	$1{,}959113 \cdot 10^{-5}$	$4{,}563739 \cdot 10^{6}$
N_2 (liq)	—208; —156	Sat.	6730,207	—76,243332	0,2073956	$1{,}551334 \cdot 10^{-3}$	$-4{,}698456 \cdot 10^{6}$
NH_3 gaz	30; 300	1	103,053	7,547533	$-8{,}689176 \cdot 10^{-3}$	$4{,}798009 \cdot 10^{-6}$	$3{,}985349 \cdot 10^{7}$
H_2	—240; 330	1	7156,316	50,80275	—0,11518669	$0{,}8547948 \cdot 10^{-4}$	$2{,}167142 \cdot 10^{6}$

Concluzii

Programele de calcul pentru densitatea lichidelor: viscozitatea gazelor și lichidelor, conductivitatea termică și căldura specifică, elaborate la ICPUCR, pornesc de la date tabelate și calculează constantele relațiilor respective. Unitățile folosite au fost din sistemul M.K.S.

Programele pot fi modificate cu ușurință în sensul folosirii altor relații de calcul al aceloraşi proprietăți fizice, disponibile în lipsa observațiilor experimentale.

Configurația calculatorului, necesară pentru execuția programelor, constă în:

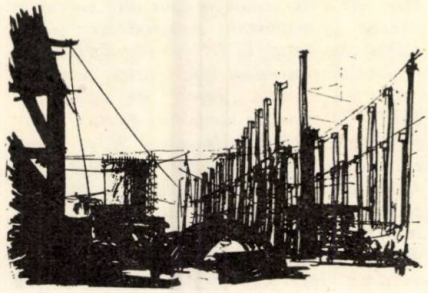
— cititor de cartele;

— imprimantă rapidă;

— unitate centrală cu 64 K.;

— unitate de discuri și un pachet de discuri, rezident, care conține și o bibliotecă relocabilă cu SSP (subprograme folosite în scopuri tehnico-științifice).

Programele descrise ocupă între 20—25000 bytes în memoria calculatorului. Ele au fost scrise în limbaj Fortran IV pentru sistemul IBM/360.



PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Industria farmaceutică în Austria

2. Analiza şi proiectarea proceselor conduse şi reglate

3. Un procedeu nou care rezolvă problema cianurilor reziduale

4. Sisteme de reţinere a mercurului din atmosferă

5. Compuşi folosiţi în chirurgie ca materiale de sudură a ţesăturilor

6. Tehnici moderne utilizate în analiza suprafeţelor

1 *Într-o prelegere ţinută de directorul principal al firmei OSW, în faţa Societăţii pentru chimie, s-a arătat că în Austria consumul de medicamente mai poate fi crescut, la baza acestei afirmaţii stînd faptul că în RFG, în 1970, consumul pe cap de locuitor a fost de 350 şilingi, în Franţa de 480 şilingi, pe cînd în Austria s-a ridicat doar la 264 şilingi.*

În ultimii 20 de ani, în această ţară s-a produs o schimbare structurală negativă, care a fost în favoarea medicamentelor străine, cauza acestei dezvoltări fiind, în primul rînd, costul mare al cercetării, care actualmente poate fi suportat doar de întreprinderi mari. (Din cauza structurii industriei farmaceutice, în Austria, unde domină întreprinderi foarte mici, mici şi medii, cota afectată cercetării reprezintă de obicei sub 0,3% din produsul naţional brut. De aceea, industria farmaceutică autohtonă ar trebui să valorifice toate posibilităţile, inclusiv cele ale exportului, pentru a realiza un volum de desfacere care să asigure mijloacele necesare cercetării şi dezvoltării).

După cel de-al doilea război mondial, importul substanţelor farmaceutice în Austria s-a liberalizat complet. În ciuda acestui handicap, însă, industria farmaceutică austriacă a reuşit în ultimii 15 ani să-şi mărească valoarea producţiei la aproximativ 1,4 miliarde şilingi, ceea ce înseamnă o creştere de mai mult de patru ori. Dacă Austria participă astăzi doar cu 0,5% la exportul mondial de medicamente, acest lucru se datoreşte, în primul rînd, restricţiilor de import care există în multe ţări. Această participare mică la export devine şi mai simţitoare, dacă se compară, de exemplu, cu cea a Elveţiei, care este de 12,4%.

Producţia industriei farmaceutice reprezintă 5% din producţia industrială a Austriei; media europeană este de 11%. Cu toate că firmele străine au dominaţia absolută pe piaţa austriacă de medicamente (însă nici o firmă nu participă cu mai mult de 8,5% din volumul pieţei), printre primele 15 firme se numără şi două întreprinderi austriece: ÖSW din Linz şi firma Gerot din Viena.

În total, în Austria s-au înregistrat 4342 specialităţi farmaceutice străine, din care 50,7% provin din R.F.G., 18% din Elveţia, 5,7% din S.U.A. şi 5,3% din Danemarca. Această participare mare a medicamentelor străine duce la ipoteza că, în cazul unei crize, necesarul de medicamente al Austriei va putea fi acoperit de către industria internă doar în proporţie de 60%. Dacă baza de materii prime ar fi asigurată, şi industria farmaceutică austriacă ar putea satisface în întregime piaţa internă. Ar fi foarte important ca şi în Austria să se treacă la formarea unor rezerve de materii prime, lucru care în alte ţări s-a realizat demult.

Elaborarea unui nou medicament, în Austria costă aproximativ 10 mil. şilingi, pe cînd în R.F.G. şi Elveţia costul este de 3—4 ori mai mare, în S.U.A. fiind chiar de 24 ori mai mare. Din aceste date reiese că în viitor costul laboratoarelor, al cercetării, al documentării etc. va creşte şi în Austria, în special pentru ÖSW, care a cheltuit în 1971, pentru înzestrarea sectorului analitic, 5 mil. şilingi şi a început să facă investiţii care au drept scop dublarea capacităţilor existente.

Domeniul farmaceutic al ÖSW este unul dintre cele mai mari centre de cercetare din Austria, avînd un personal de 150 de oameni, pe cînd creşterea producţiei farmaceutice în Austria în ultimul deceniu a fost în medie de 10%, în cadrul ÖSW a fost de 20—30%; două treimi din cîştigul global s-au datorat substanţelor originale. Producătorii de medicamente austrieci sînt în dezavantaj faţă de firmele străine, în ceea ce priveşte preţurile, deoarece sînt supuşi reglării preţurilor de către stat.

2 *Principiul care a fost aplicat în cazul de faţă este cel al modularităţii. O uzină chimică cuprinde reactoare, pompe, compresoare şi alte componente. Inginerul chimist a studiat o uzină de acest fel, tratînd separat fiecare operaţie unitară (distilare, transfer de căldură) şi fiecare proces unitar (de exemplu, un proces de alchilare). Fiecare din aceste operaţii sau procese unitare se bazează pe o serie de legi fundamentale ale chimiei sau fizicii care pot fi folosite pentru a modela unitatea matematic sau poate fi reprezentată prin ecuaţii empirice. Ansamblul unui astfel de fir de ecuaţii matematice şi tehnicile matematice pentru rezolvarea lor, înglobate într-un program de calculator, se defineşte curent ca unitate de calcul. După cum o uzină chimică este alcătuită dintr-un ansamblu de unităţi fizice (schimbătoare de căldură, reactoare etc.) legate între ele prin conducte sau alte elemente pentru transportul materialelor şi/sau fluxul energetic, la fel este de dorit să se realizeze transmisia informaţiei, prin trecerea ei printr-o „reţea" de unităţi de calcul. O serie de simboluri grafice poate reprezenta unitatea de calcul şi se poate construi o diagramă care să reprezinte fluxul de informaţii şi tipurile de modulatoare, care determină o modificare a informaţiei.*

Programul calculatorului digital care conduce informaţia, fiind prevăzut cu diagrama fluxului informaţional, se numeşte program de execuţie.

Unităţi de calcul. Unităţile de calcul cele mai frecvente corespund aparatelor fizice din uzinele reale, ca: schimbătoare de căldură, coloane, reactoare etc.; acestea modifică informaţia în acelaşi mod, în care corespondenţii lor fizici modifică materialul în uzina reală. Astfel, există o analogie strictă între termenul „unitate de calcul" şi termenul „operaţie unitare" din ingineria chimică.

Unităţile de calcul reprezentînd aparate sînt scrise în modul cel mai general şi cel mai flexibil posibil. Ele sînt făcute, deci, pentru a putea fi aplicate situaţiilor specifice în uzina reală, ţinînd seamă de parametrii din uzină, astfel încît poate fi rezolvat modelul de unitate de calcul.

Pentru unităţi de calcul reprezentînd diferite secţii din uzine, aceşti parametrii se referă la dimensiuni fizice (ca dimensiunile ţevilor într-un schimbător de căldură), la condiţii operatorii (de exemplu, raţia de reflux într-o coloană de distilare) sau la sistemul studiat (de exemplu, constanta vitezei de reacţie).

Datorită faptului că operaţia cu durata cea mai lungă este realizarea modulelor de calcul, este necesară crearea unor unităţi de calcul care să conţină funcţii matematice convergente sau de convergenţă forţată (folosind de exemplu procedeul „regulifalsi") sau care să realizeze procedee de optimizare

În tehnica modulară se spune că informaţia se scurge în fluxuri prin unităţile de calcul. În general, informaţia se scurge în acelaşi sens în care se scurge materialul.

Componenţii sînt înregistraţi în ordinea în care sînt definiţi, această înregistrare a fluxului componenţilor se face cu terminaţie deschisă.

Unităţile folosite pentru fluxuri, temperaturi şi presiuni sînt aproape arbitrare. Totuşi, cînd apar reacţii şi cînd sînt implicate sisteme în fază gazoasă, folosirea pentru fluxuri a molilor/unitate de timp este mai avantajoasă.

Unităţile de calcul trebuie scrise astfel încît să fie compatibile cu registrele de flux care le sînt asociate.

Se poate spune că o sarcină importantă a inginerului chimist ce foloseşte abordarea modulară în analiza digitală sau proiectare este crearea de unităţi de calcul corespunzînd proceselor unitare din uzină.

În sensul ei cel mai general, o unitate de calcul este un operator de informaţie. Primeşte informaţii care reprezintă fluxuri de alimentare sau fluxuri provenind de la alte unităţi de calcul, operează matematic asupra acestei informaţii şi produce o

informație de ieșire care este sau condusă la altă unitate de calcul, sau constituie informația despre produsele finite ale uzinei.

Majoritatea calculatoarelor nu analizează critic corectitudinea calculului întregului proces. Aceasta necesită modele comprehensive; restul poate fi alcătuit din modele aproximative. Deci, este posibilă crearea de unități de calcul care au un nivel diferit de complexitate și datele cazului particular studiat pot fi folosite pentru a ajunge la nivelul dorit în cadrul programului.

În modelarea unui proces este important studiul extinderii subdiviziunilor lui. Reactorul unei uzine de H_2SO_4 este în esență într-o singură treaptă în uzina reală, însă poate fi descompus în patru unități de cataliză și unități separate de schimbătoare, dînd un model foarte flexibil. Pe de altă parte, datorită complexității și timpului de calcul suplimentar introdus de reflux, o coloană de rectificare se subdivide rar în „module de talere"; într-o diagramă de flux de informații, o coloană de rectificare, incluzînd condensatorul și refierbătorul, se reprezintă, de obicei, printr-un singur bloc.

Există, deci, posibilitatea de a realiza unități de calcul de complexitate diferită, putîndu-se astfel stabili cîteva clase de unități de calcul pentru fiecare operație unitară. Deci, modelele matematice ale unui echipament industrial pot fi: (a) Analitice, în care ecuațiile matematice descriu legile fizice și chimice referitoare la procesul fizic; (b) Statistice, care stabilesc corelații, deseori empirice, legînd variabilele fluxului de ieșire de cele ale fluxului de intrare și de parametrii aparatului pe baza studiilor din uzină și a analizelor de regresie; (c) Mixte, în care parametrii modelului analitic au valori ce depind de experimentări și studii statistice.

Modelarea în regim staționar

În această aplicare a abordării modulare, inginerul alege valorile variabilelor sau a parametrilor în timpul regimului staționar al unui proces. Dacă parametrii modulilor au fost înlocuiți și modulul a fost executat pentru a da valori ale curenților intermediari și finali ce rezultă, de asemenea, prin suplinirea informațiilor despre fluxurile de alimentare ale uzinei, atunci modelul se numește de simulare. Dacă se specifică produsele uzinei și modelul modular este executat pentru a determina parametrii și fluxuri de alimentare ce permit punerea acestor întrebări, modelul este executat într-o variantă tip proiectare. Pentru analiza regimului staționar al uzinelor, ambele modele vor prezenta avantaje pentru probleme particulare și deci un model poate prezenta atît caracteristici de simulare, cît și de proiectare.

Modelare de regim tranzitoriu

Pentru a modela comportarea dinamică a proceselor folosind abordarea modulară, unitățile de calcul implică soluții ale sistemelor de ecuații diferențiale, ce rezultă din includerea capacității ca parametru și ținînd seama de stările procesului; timpul va fi, de asemenea, o variabilă a procesului. Astfel, execuția și prelucrarea informațiilor sînt diferite față de regimul staționar; totuși, conceptul blocului constituent și folosirea matricii procesului rămîn.

3. *Rezolvarea problemei poluării cu cianuri reziduale, provenite din industria nichelării, argintării și auririi pe cale electrochimică, este extrem de dificilă și costisitoare, în mare parte, datorită limitelor impuse, care în majoritatea țărilor sînt de la zero la maximum 0,2 p.p.m.*

Metoda clasică de clorurare, pe lîngă faptul că este complicată, este și costisitoare. Costurile de reducere a poluării în acest caz sînt de circa 3 dolari/kg cianură degradată. Procedeul de distrugere a ionului cianic prin oxidare catalitică duce la un cost estimat de circa 2 dolari/kg. În sistemele care folosesc aditivi pe bază de apă oxigenată, conținutul de cianuri scade la 0,1 p.p.m., iar costurile ajung la circa 1,2 dolari/kg de cianură recuperată. În noul procedeu de oxidare catalitică, cantitatea de cianură distrusă depinde de cantitatea de catalizator folosită. Drept catalizator se folosește cărbune activ. Pentru a mări adsorbția, se adaugă o sare cuprică.

Astfel, la un raport de 1 :1 ioni cuprici la ioni cianhidrici, se formează un complex de cianură cuprică, care este adsorbită mult mai ușor de către cărbune. Pentru a reduce costurile de prelucrare, raportul poate fi redus la 0,5 :1.

Investițiile pentru o unitate care prelucrează circa 250 l/min, inclusiv faza de clarificare finală, se ridică la 127 000 dolari costul de prelucrare ajungînd la 1,8 dolari/kg cianură.

În principiu, procedeul constă în injectarea catalizatorului în soluția reziduală în care se introduce și aer sau oxigen. Aceasta este apoi pompată peste patul de granule format din cărbune activ, unde cianurile sînt oxidate la carbonați și oxizi de azot, sau la cianați, în cazul cînd cuprul lipsește.

Regenerarea cărbunelui nu este recomandată, el se înlocuiește după circa un an de utilizare, în funcție de conținutul de cianuri.

Procesul nu necesită un control riguros al pH-ului, în schimb este necesar a se introduce aer sau oxigen.

4. *Producătorii de clor au pus la punct o varietate de metode pentru controlul poluării cu vapori de mercur. Acestea prevăd aparate pentru eliminarea cetei concomitent cu răcirea, spălarea cu saramură și utilizarea unor adsorbanți solizi, ca, de exemplu, cărbune activat impregnat cu iod.*

Se apreciază că prin sistemul de spălare chimică, atunci cînd sînt prezenți și vapori de apă, se poate reține o cantitate mai mare de mercur decît în cazul purificării prin răcire.

Majoritatea celulelor cu mercur au montate conducte colectoare pentru eliminarea produselor finite și cutii găurite pentru aer și hidrogen. Atît aerul, cît și hidrogenul conțin vapori de mercur. O cale de a-l recupera, înainte de evacuarea lui în atmosferă, o constituie răcirea. Mercurul antrenat condensează în picături, care sînt reținute în filtre. Eficacitatea răcirii este limitată de punctul de îngheț al apei din gaze.

După o metodă nouă, studiată de BP Chemicals, gazele și hidrogenul încărcate cu mercur sînt spălate chimic într-o soluție de hipoclorit-clorură de sodiu, la un pH cuprins între 9 și 10,5. Mercurul este reținut de către ionii clor sub forma unei sări complexe, din care este recuperat prin reducere electrolitică sau chimică. Hidrogenul părăsește sistemul de spălare, cu un conținut de mercur mai mic de 100 mg pe tona de clor produs, practic sub 6 mg. În cazul reținerii mercurului după metoda cu răcire, cantitatea de mercur ajunge la 1 g/t clor produs.

De asemenea, s-au studiat și două căi de recuperare a mercurului din efluenți lichizi. Ambele implică reducerea compușilor mercurului, concomitent cu vaporizarea mercurului și recuperarea lui.

După o schemă, mercurul este vaporizat într-un curent de aer, care apoi este spălat într-un turn cu soluție de hipoclorit. Acest mod de lucru este recomandat în cazul efluenților calzi, deoarece căldura ușurează vaporizarea mercurului.

Cealaltă schemă prevede arderea în vacuum a compușilor mercurului, cu reducerea acestora la metal și recuperarea prin condensare.

Monsanto Enviro — Chem. utilizează pentru reținerea mercurului cutii metalice încărcate cu un adsorbant cu proprietăți speciale. Eficiența în laborator, în acest caz, este de 99,99%, conținutul în mercur al gazelor în volume scade la 1 p.p.b.

5. *Medicina militară a contribuit mult la modernizarea practicii de sudură a țesuturilor. n-Alchil-α-cianoacrilații au adăugat acestei tradiții o dezvoltare impetuoasă. Ca adezivi biologici ai țesuturilor, aceste materiale se folosesc pentru oprirea sîngerării și pentru închiderea rănilor, fără a fi cusute. Polimerizarea rapidă a bioadezivilor permite utilizarea lor în operațiile cele mai dificile, ca, de exemplu, chirurgia organelor interne.*

Probabil, cea mai spectaculoasă proprietate a acestor materiale este ușurința cu care se umezesc instantaneu și se polimerizează pe suprafața țesuturilor vii. În cazul cînd sînt aplicate pe rană, sîngerarea încetează imediat, pericolul pentru stratul de țesut fiind minim. În perioada de însănătoșire, acești adezivi biodegradabili se distrug și se elimină.

S-au preparat și încercat în laborator monomerii omologi ai n-alchil-α-cianoacrilații de metil pînă la octil. Dintre acestea, cel mai promițător este monomerul n-butil, care se polimerizează rapid, dar biodegradabilitatea este mai mică decît se dorea.

Ca produs imediat de descompunere rezultă formaldehida, care în corp poate fi convertită în bioxid de carbon și apă și/ori se combină cu amoniacul pentru a forma uree.

Proprietățile sterilizante ale acestor adezivi se datoresc în mare parte prezenței formaldehidei.

Pulverizarea monomerului pe rana deschisă oprește imediat sîngerarea, aceasta fiind astfel în permanență închisă.

O incizie făcută pe ficatul unui cîine în viață a putut fi închisă în 3—4 min, sîngerarea fiind minimă.

6. *Analiza chimică a suprafeţelor este esenţială pentru studiul activităţii catalizatorilor, al acoperirii suprafeţelor, al izolării electrice a suprafeţelor şi al difuziunii în film subţire. Aceste tehnici moderne care s-au impus din ce în ce mai mult în analiză sînt : spectroscopia electronică pentru analize chimice, spectroscopia Auger, analiza masei ionilor şi spectroscopia de dispersie a ionilor.*

Spectroscopia electronică pentru analize chimice se bazează pe măsurarea energiei şi intensităţii electronilor care sînt expulzaţi prin tratarea probei cu raze X. Pentru a produce spectrul electronilor, se poate folosi bombardarea cu raze ultraviolete sau cu electroni. Pe această cale s-a măsurat stratul subţire de bioxid de siliciu ce se formează atunci cînd siliconii sînt expuşi la aer sau stratul de aur depus pe aluminiu.

Spectroscopia electronică Auger se bazează pe observarea distribuţiei energiei electronilor secundari, produsă prin bombardarea cu electroni a probei de analizat. Această metodă se aplică, în special, pentru identificarea metalelor uşoare, dar cu excepţia hidrogenului şi heliului poate fi uşor pus în evidenţă orice element al tabloului periodic.

Spectroscopia Auger poate fi folosită pentru studiul absorbţiei, evaporării, difuziunii şi segregării pe suprafaţe.

Bombardarea energică cu ioni a materialelor produce eliminarea unor particule neutre, dar şi a unor ioni negativi sau pozitivi.

Aceşti ioni secundari se analizează cu ajutorul spectroscopiei de masă a ionilor, caracterizîndu-se astfel suprafaţa supusă măsurătorii.

Spectroscopia de dispersie a ionilor oferă o metodă sensibilă de analiză a compoziţiei suprafeţei prin monitorizarea distribuţiei binare a energiei joase a ionilor gazelor nobile de la suprafaţa atomilor. Această analiză este, în primul rînd, sensibilă pentru primul strat atomic.

Ionii gazelor nobile sînt îndreptaţi către suprafaţa ce urmează a fi analizată. O fracţiune din aceşti ioni părăsesc suprafaţa după o singură ciocnire elastică binară de suprafaţa atomilor. Aceşti ioni dispersaţi la 90° trec printr-un analizor electrostatic şi de aici sînt amplificaţi, detectaţi şi apoi număraţi cu un detector de ioni.

Din poziţia picurilor spectrului, se poate măsura masa atomilor suprafeţei.

Dintre gazele nobile se utilizează cel mai des ionii de heliu.

★

S-a pus la punct un nou procedeu de placare a oţelului obişnuit cu un film subţire de tantal sau aliaje de tantal, folosind tehnica depunerii sub formă de vapori.

În felul acesta se poate obţine echipament chimic rezistent la orice acid şi la temperaturi oricît de mari. Dezavantajul principal îl constituie preţul de cost destul de mare.

Procedeul necesită o pregătire specială a suprafeţei oţelului înainte de depunerea tantalului.

Metoda urmează a fi industrializată într-o instalaţie ce urmează să intre în funcţiune anul viitor.

★

Au fost sintetizaţi noi compuşi, care elimină necesitatea fosfaţilor în detergenţii utilizaţi pentru spălarea lenjeriei. Aceştia sînt agenţi activi de suprafaţă biodegradabili şi netoxici. Cele mai bune rezultate s-au obţinut cu : dodecilbenzensulfoamidoetilsulfat de sodiu şi propionat de metil-3-dodecilbenzoil-3-(2)- sulfonat de sodiu, care se pot obţine la preţuri competitive.

★

Cataliza bifuncţională, apărută relativ recent, este aplicată deja la scară industrială în trei mari procese : reformarea produselor nafta, hidrocracarea şi izomerizarea. Separat de importanţa sa în industrie, cataliza bifuncţională a atras atenţia şi în ceea ce priveşte legăturile sale cu mecanismul şi cinetica de reacţie. În acest sens au apărut o serie de lucrări care trec în revistă aspectele teoretice şi practice ale catalizei bifuncţionale, scoţînd în evidenţă „efectele direcţionale" ce sînt mult mai accentuate în cataliza bifuncţională.

★

În Statele Unite a fost interzisă utilizarea mercurului la fabricarea pesticidelor, precum şi a adezivilor, lacurilor, vopselelor şi în industria textilă.

Suspendarea produselor alchilmercurice se datoreşte volatilităţii şi toxicităţii acestora, care duc la „pericol iminent" nu numai în timpul folosirii, dar şi al fabricării, condiţionării şi depozitării. S-a constatat că substanţele alchilmercurice au acţiune dăunătoare asupra sistemului nervos al fătului uman.

★

A fost pusă la punct fabricarea unei noi fibre artificiale cu modul ridicat, care tinde să se extindă pe piaţa acestor produse.

Din punct de vedere chimic, fibra constă din inele fenilen înlănţuite prin grupa amidă. De curînd a început şi fabricarea la scară comercială a fibrei B, bazată pe poliparabenzamidă.

★

Pe piaţa engleză a fost lansat un nou antibiotic, care se spune că este mult mai eficace decît produsele din grupa ampicilinei. Comercializat sub denumirea de Amoxil, acesta are un spectru larg de folosire şi prezintă două avantaje majore faţă de alte produse din aceeaşi grupă. Unul este acela că doza de folosire este mult mai mică decît pentru alte antibiotice şi altul că măreşte concentraţia în sînge pînă la valoarea letală pentru o serie de infecţii, cum ar fi bronşita cronică, care în mod curent se tratează cu tetraciclină, cloramfenicol şi cefalosporin.

★

În cadrul programului de determinare a structurii chimice a polipeptidelor şi proteinelor din care fac parte o serie de hormoni, ca, de exemplu, insulina, hormonul de creştere şi ACTH-ul (hormonul adrenocorticotrofic), cercetătorii de la Ciba-Geigy au lămurit structura acestuia din urmă. Acest efort, a necesitat producerea pe cale sintetică a acestui produs de către industria farmaceutică. Lanţul bogat al ACTH-ului conţine 39 aminoacizi.

★

În Japonia, s-a pus la punct o tehnologie de fabricare a acetilenei din hidrocarburi alifatice joase, utilizînd un jet de plasmă. Propanul şi izobutanul sînt materiile prime cele mai indicate. Cantitatea de hidrogen introdusă în reacţie are un efect minim asupra formării acetilenei atunci cînd se folosesc hidrocarburi alifatice, în contrast cu metoda care utilizează cărbunii drept materie primă. Cantitatea maximă de acetilenă produsă, atunci cînd se utilizează izobutanul, este de 110 kg/kW.h.

★

Cercetătorii polonezi de la Institutul de chimie şi tehnologia cărbunilor bruni din Wraclaw au experimentat cu succes fabricarea îngrăşămintelor organo-minerale utilizînd cărbunii bruni. Acestea pot fi folosite fie ca aditivi pentru alte îngrăşăminte, fie ca atare. S-au obţinut rezultate bune atît în ceea ce priveşte creşterea plantelor, cît şi a conţinutului de proteine, pentru doze de 50—100 kg/ha.

★

În Belgia, la Mont-Ste. Genevieve, s-a deschis un centru european al firmei Montsanto pentru cercetări agricole, ce cuprinde laboratoare, casă de vegetaţie şi cîmp experimental. Acesta va servi atît pentru studierea produselor existente, cît, mai ales, pentru cele ce se vor fabrica în viitor în vederea stabilirii eficacităţii lor înainte de a fi lansate pe piaţă.

★

Societatea Akzo a patentat un procedeu propriu de fabricare a fibrelor de carbon. Nu a fost luată nici o hotărîre în ceea ce priveşte industrializarea. Aceasta va depinde în mare măsură de cererea pe piaţă a acestor fibre.

★

Ideea emisă în ultima vreme, de înlocuire a plumbului în produsele petroliere, în scopul reducerii poluării, cu hidrocarburi aromatice, pentru menţinerea cifrei octanice, este, după părerea specialiştilor de la Gulf Oil, nerealistă. Hidrocarburile aromatice, ca: toluenul, xilenul, etilbenzenul, dau reacţii fotochimice cu obţinerea unor produse care ajută la formarea „smogului". S-a constatat că adăugarea în petrol a aromaticelor în cantitate abundentă poate duce la o creştere modestă — 10—20% — a peroxiacetilnitratului, un alt component al gazelor de eşapament.

★

A fost experimentat la scară-pilot un procedeu biochimic denumit Pho-Strip, de purificare a apelor reziduale de ionul fosfat. Încercările de laborator şi pilot au dus la o recuperare de peste 90% a fosfaţilor. Procedeul foloseşte pentru insolubilizarea fosfaţilor bacterii, care se separă de soluţia concentrată şi se recirculă.

★

Defectele şi impurităţile semiconductoarelor folosite ca detectoare de radiaţii nucleare pot fi determinate prin măsurarea curentului detector în funcţie de lungimea undei infraroşii incidente. Aurul a putut fi determinat în acest mod în cantitate de 2 părţi/10^{12}.

★

A fost perfectată o metodă de detectare a tumorilor canceroase potenţiale, înainte de a se ajunge la stadiul malign. Apariţia alfa fetoproteinei în sînge a fost corelată cu unele tumori maligne, de exemplu cancerul ficatului.

★

Institutul de cercetări pentru fibre sintetice din Uniunea Sovietică a pus la punct recent fabricarea a două noi fibre denumite Terlon şi Oxalon. Terlonul este foarte rezistent la lumină şi radiaţii şi va fi utilizat la producerea pînzelor pentru filtrarea gazelor calde.
Oxalonul este o fibră rezistentă la căldură, mai puţin scumpă şi se foloseşte la producerea fibrelor cord.

★

În cadrul programului privind explorarea oceanelor, s-a constatat că acestea conţin cantităţi apreciabile de metale grele. Astfel, în Marea Roşie au fost identificate zăcăminte de cupru, nichel, cobalt, zinc şi fier.

★

În S.U.A. a început experimentarea clinică a unui nou medicament folosit în tratamentul gutei. Nu au fost publicate date în legătură cu compoziţia acestuia. Se ştie numai că noul medicament reduce conţinutul de acid uric din organism, blocînd enzima xantin, oxidază ce este responsabilă de producerea acestui acid, care la rîndul său dă naştere la inflamări.

★

Infarctul miocardic poate fi detectat prin injectarea în sînge a cesiului 129. Izotopul este absorbit de muşchiul inimii sănătoase şi lipseşte din ţesutul acesteia în cazul infarctului.

Cesiu 129 poate fi produs în cantitate suficientă, pentru experienţe şi diagnostic, după metoda ciclotronului.

★

A fost limitată strict folosirea bifenilului policlorurat, toleranţa temporară admisă fiind de 5 p.p.m. pentru rezidiile „inevitabile", din materialele pentru ambalarea produselor alimentare şi din unele alimente.

★

S-a cerut să fie „omis" dioctilftalatul din policlorura de vinil folosită la tapiţeria din interiorul automobilelor, dată fiind influenţa plastifianţilor de tip ftalaţi asupra sănătăţii. Dintre aceştia, dioctilftalatul are volatilitatea cea mai mare.

★

În Statele Unite, între anii 1972 şi 1975, peste 130 de societăţi vor investi 1,34 bilioane dolari în echipament care să reducă poluarea mediului înconjurător. Din acest capital, 49% se alocă controlului poluării apei, 44% poluării aerului şi 7% reziduurilor solide.

NOTĂ

REACTIVITATEA CALCARULUI CALCINAT FOLOSIT CA AGENT DE ANTIPOLUARE*

Una dintre metodele cele mai promiţătoare, sub aspect economic, de captare a bioxidului de sulf din gazele de la centralele termoelectrice este injecţia calcarului solid fin măcinat în focar, la temperaturi de 1315—1600°C, unde are loc disocierea lui, calceea formată reacţionează cu SO_2, dînd în prezenţa oxigenului $CaSO_4$, care se evacuează împreună cu cenuşile volatile şi se captează în sistemul de desprăfuire a gazelor. Nivelul reactivităţii chimice a CaO este determinat de structura sa petrografică şi de condiţiile de calcinare, pierderea reactivităţii datorîndu-se atît schimbărilor fizice intervenite, cît şi reacţiilor secundare cu impurităţile prezente în carbonat. Carbonatul de calciu calcinat la temperaturi mai ridicate îşi pierde reactivitatea, suprafaţa specifică şi porozitatea. Un calcar oolitic, calcinat la 1 340°C, prezintă o contracţie de volum de pînă la 52,6%, iar densitatea lui creşte pînă la 3,0 g/dm³ (în comparaţie cu 1,5 g/cm³ la calcele obţinute la temperatură scăzută). O dată cu creşterea temperaturii de la 985 la 1316°C, suprafaţa specifică se reduce cu pînă la 29%, granulaţia creşte ca urmare a asimilării cristalelor mici de către cele mari, diametrul mediu al porilor creşte în detrimentul porilor mici, factor determinant al porozităţii. Ca urmare, are loc o frînare a reacţiei între CaO, SO_2 şi HCl, absorbţia de CO_2 scade, diminuînd şi mai mult reacţia cu SO_2. Această pierdere de reactivitate, denumită şi ardere moartă (excesivă), poate fi determinată pe probele de calcar injectat (parţial sulfatate şi amestecate cu cenuşă volatilă) prin patru metode: analiza prin absorbţie a gazelor de evacuare la coş, gradul de absorbţie a SO_2, gradul de absorbţie a CO_2 şi creşterea masică prin hidratare, ultima fiind cea mai recomandabilă, deoarece nu este influenţată de gradul de hidratare. Procedeul menţionat este în curs de experimentare în S.U.A., sub aspectul conducerii tehnologice şi al eficienţei economice.

* La chimica e l'industria **54**, 1972, nr. 2, p. 178.

□ □ □

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Valorificarea fracțiunii C_5 și a fracțiunii C_4 pe linia izobutilenei constituie o preocupare majoră a principalelor concerne petrochimice datorită interesului mereu în creștere pe care îl prezintă cauciucul poliizoprenic. Pentru a evidenția avantajele economice ale procedeelor de obținerea izoprenului pornind de la o fracție C_4 bogată în izobutilenă, este necesară examinarea comparativă a celorlalte două procedee de obținerea izoprenului și anume procedeul SNAM Progetti și procedeul Goodyear care pornesc de la alte materii prime.

Procedeul SNAM constă în condensarea acetonei cu acetilenă cu formare de metilbutinol care este apoi hidrogenat selectiv la metilbutenol. Acest produs este apoi deshidratat la izopren. Reacția de condensare decurge la temperaturi între 10 și 40°C la presiunea de 20 at, folosind amoniac lichid drept solvent și hidroxid de potasiu în soluție apoasă drept catalizator. Pentru ca din reacție să nu rezulte acetonă nereacționată, se lucrează cu un exces de acetilenă. După terminarea reacției solventul și excesul de acetilenă sînt separate. Metilbutinolul brut este separat de urmele de acetonă nereacționată și de micile cantități de produse grele formate cu ajutorul a două coloane de distilare. Acetona este reciclată: Metilbutinolul este obținut sub forma unui amestec azeotrop cu apa. El este supus unui proces de hidrogenare selectivă cu formare de metilbutenol. Se urmărește evitarea formării 2-metilbutanului. Drept catalizator se pot folosi platin activat cu ruteniu și sulfat de bariu, sau cu cesiu și sulfat de bariu, paladiu coloidal, aliaje de aluminiu cupru sau fier cupru, și altele.

Deshidratarea metilbutenolului are loc la temperatura de 250—200°C în prezența aluminei la presiunea atmosferică. Izoprenul rezultat este spălat cu apă pentru eliminarea impurităților solubile și apoi distilat.

Puritatea materiilor prime folosite în proces este următoarea:

— Acetona — minim 99%
— Acetilena — minim 99,7%
— Hidrogenul — sulf sau arsen maxim 10 p.p.m.
— bioxid de sulf maxim 100 p.p.m.

Consumul specific de materii prime și utilități pe tona de izopren destinat polimerizării sînt următoarele:

acetona (100%) 0,970 t
acetilenă (100%) 0,430 t
hidrogen (100%) 400 Nm^3
amoniac (100%) 5 kg
chimicale 12 dolari
aburi 6 at 5 t
energie electrică 600 kWh
apă (25°C) 350 m^3
metan sau combustibil echivalent 40 Nm^3

Procedeul Goodyear care folosește ca materie primă propilena conține următoarele trei faze:

— dimerizarea propilenei la 2-metil-1-pentenă
— izomerizarea 2-metil-1-pentenei la 2-metil-2-pentenă
— descompunerea 2-metil-2-pentenă la izopren

Catalizatorul folosit pentru dimerizare este un catalizator tip Ziegler și anume tripropil sau trietilaluminiu. Procesul de dimerizare decurge la 150—200°C și la presiunea de 200 at. Cu trietilaluminiu se realizează dimerizarea cu o selectivitate de 88% obținîndu-se un amestec cu următoarea compoziție:

metil-1-penten 17%
metil-2-pentenă 10%
hexenă-43%
2-metil-2-pentenă 30%

Reacția de izomerizare a 2-metil-1-pentenei la 2-metil-2-pentenei decurge la temperaturi între 150 și 300°C folosind acidul fosforic drept catalizator. La temperatura de 227°C proporția la echilibru între cei doi componenți este de 30,6% 2-metil-1-pentenă și 69,4% 2 metil-2-pentenă.

Cercetările privind utilizarea acidului fosforic drept catalizator de izomerizare au început în anul 1960, la Goodyear. În anul 1963 aceeași companie a trecut pe catalizatori acizi (acid fosforic și sulfuric) pe suport de rășini sulfonate. În aceeași perioadă Scientific Design a început să utilizeze zeoliți sau schimbători de ioni ca suport pentru catalizatori folosind temperaturi mai joase și presiunea atmosferică.

În Uniunea Sovietică se folosește drept catalizator începînd din anul 1960 alumină impregnată activată, reacția decurgînd cu ajutorul acestui catalizator la presiunea atmosferică. Randamentul de conversie obținut cu ajutorul acestui catalizator este de 50—60% produsul rezultat avînd o puritate de 99,5%.

În India s-a experimentat trifenilaluminiu începînd din anul 1964. Majoritatea cercetătorilor confirmă faptul că cel mai bun suport pare a fi alumina activată cu sulfat de aluminiu. Descompunerea termică a 2-metil-2-pentenei corespunde la demetanizarea metilhexenei sau la cracarea unei fracții de 50—70°C a hexenei, la 750°C cu un timp de contact de 0,25 sec. Fracția gazoasă rezultată și această piroliză conține 30—40% metan, 10—15% etilenă, 5—8% propilenă și 0,4% benzen, iar fracția lichidă conține ciclopentadienă, izopren și piperilenă. Fracția distilată în intervalul 32—34°C conține 80—85% izopren, cu un randament total de circa 15%. În proces se adaugă aburi pentru a se preîntîmpina formarea cocsului. Prezența bromului sau a acidului bromhidric au un efect catalitic, îmbunătățind randamentul în izopren. De obicei se introduc 4—6 moli % de acid bromhidric pentru atingerea unei conversii de 55% și a unui randament de 65%.

Consumul de propilenă pe tona de izopren este de 1,52 t. În timpul dimerizării rezultă ca produse secundare 0,15 t/t (metan, etan, propan, etilenă) iar în timpul izomerizării și cracării 0,24 t/t metan și 0,13 t/t hidrocarburi superioare. Consumul de apă de răcire este de 1000 m^3/t de izopren iar consumul de energie electrică de 300 kWh/t. Procedeele de fabricarea izoprenului pornind de la izobutilenă cuprind două faze și anume:

— condensarea izobutilenei cu formaldehida în prezența acidului sulfuric drept catalizator cu formarea de 4,4-dimetil -1,3- metadioxan (DMD).
— descompunerea DMD-ului în izopren, formaldehidă și apă în prezența acidului fosforic.

— În Uniunea Sovietică izobutilena este condensată cu formaldehida în prezența unei soluții de 1—1,5% acid sulfuric cu formarea DMD-ului cu un randament de 75—80%. DMD-ul este descompus la temperaturi între 300 și 400°C în prezența unui catalizator pe bază de fosfat de calciu așezat în pat fix, care este regenerat la un interval de 2—4 ore datorită unui proces de dezactivare rapidă. Randamentul în izopren față de DMD este de 80—85% iar cel în izopren de circa 90%.

Procedeul IFP care folosește reacții similare, utilizează ca materie primă o fracție C_4 care conține izobutilenă, în locul izobutilenei purificate. Posibilitatea folosirii unei fracții brute este determinată de faptul că hidrocarburile saturate din fracție nu reacționează iar cele nesaturate altele decît izobutilena reacționează mult mai lent. În mod uzual procedeul IFP folosește o fracție C_4 rezultată de la cracare conținînd 15—18% izobutilenă sau o fracție C_4 de la cracarea cu aburi în care după separarea butadienei se obține o fracție cu o concentrație de 35—45% izobutilenă.

Principial este posibilă o combinare a fabricației de izopren cu cea de butadienă folosind un amestec de n-butan și izobutan. Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de izopren, conform procedeului IFP sînt următoarele:

— izobutilenă 1,09 t
— metanol pentru formaldehidă 0,99 t
— subproduse: rezidol 1—0,33 t, rezidol 2—0,13 t și metilbutil-2-aldehidă 0,05 t.

— abur 10 t/t
— energie electrică 320 kWh/t
— apă de răcire 140 m^2
— apă de proces 0,9 m^3
— combustibil 7×10^6 kcal
— catalizatori: acid fosforic 10 kg, suport de catalizator 27 kg, catalizator pentru formaldehidă 0,1 kg

În R. F. a Germaniei, grupul Bayer a început în anul 1959 cercetări în fază pilot pe un procedeu similar care constă în condensarea izobutilenei introduse sub formă de fracţie C_4 după separarea butadienei cu formaldehida. Deosebirea dintre procedeul Bayer şi IFP constă în faptul că în timp ce acesta din urmă foloseşte drept catalizator acidul sulfuric diluat, procedeul Bayer foloseşte un catalizator acid, solid respectiv o răşină schimbătoare de ioni. Se apreciază că această variantă reduce procesele de coroziune şi asigură posibilităţi mai bune de separare a apei.

Cracarea DMD-ului decurge în pat fluidizat folosind drept catalizator acidul fosforic pe suport. Consumul de aburi este mai redus (6,7 d/t) faţă de IFP (10 t/t).

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de izopren sînt următoarele:

— metanol 1 t
— izobutilenă 1,2 t
— apă de răcire 350 m^3/t
— energie electrică 720 kWh/t

Subprodusele rezultate sînt: reziduuri grele 0,25 t şi ape reziduale 3,2 t.

Se afirmă că procedeul Bayer prezintă următoarele avantaje:

— DMD-ul brut putea fi supus cracării fără o purificare prealabilă.

— reziduurile din apele reziduale pot fi reintroduse în sistem.

— căldura de reacţie este compensată de regenerarea prin combustie a catalizatorului, fapt care asigură o balanţă termică bună.

— puritatea izoprenului este de 99,5%

În S.U.A. s-a elaborat un nou procedeu pentru fabricarea izoprenului pus la punct de firma Marathon. Noul procedeu foloseşte eterul clormetilic în locul formaldehidei la condensarea cu izobutilenă. Produsul de condensare rezultat este supus pirolizei cu formare de izopren, metanol şi acid clorhidric. Izoprenul rezultat se formează cu un randament de 80% fără apariţia unor produse secundare.

În cazul în care ca materie primă pentru obţinerea izoprenului se foloseşte o fracţie C_5 provenită de la cracare, bogată în izoamilene, extracţia aceasteia se face cu acid sulfuric, după o prealabilă prefracţionare a fracţiei C_5 pentru creşterea concentraţiei în izoamilene de la 10 la 30%. După extracţie fracţia acidă bogată în izoamilene este contactată cu o fracţie de hidrocarburi parafinice care extrage izoamilenele. Acidul rămas după extracţie se retrimite în circuit. Recuperarea izoamilenei se realizează cu un randament de 85%, din restul de 15% circa 6% este convertită în dimer iar 9% nu este extrasă.

Consumurile specifice de utilităţi pe tona de izopren pentru extracţie sînt următoarele:

aburi de 10 at 4,8 t
aburi de 30 at 0,235 t
apă de răcire 210 m^3
energie electrică 250 kWh

Dehidrogenarea izoamilenei în fază de vapori în prezenţa de catalizatori decurge conform procedeului Dow la presiunea atmosferică şi la temperatura de 550°C. Procesul decurge în prezenţa vaporilor de apă. Produsele de reacţie sînt răcite şi apoi comprimate. Conversia la izopren este de circa 40% la o trecere iar selectivitatea la izopren este de 87,5%. Pentru extracţia şi purificarea finală a izoprenului se foloseşte acetonitrilul care asigură un randament de extracţie de 85,4%.

Grupul Houdry a pus la punct un procedeu de obţinerea izoprenului prin dehidrogenarea catalitică a izopentanului, care se poate obţine prin izomerizarea pentanului. Dehidrogenarea decurge la temperatura de 550°C şi 2 at. Produsele de reacţie sînt apoi răcite brusc la temperaturi între 40 şi 80°C şi comprimate, pentru separarea fracţiei lichide. Randamentul de conversie pe trecere este de circa 30% iar selectivitatea la izopren este de 50%. Extracţia izoprenului se face cu acetonitril.

Pornind de la preţurile unitare de mai jos:

aburi 1,6 dolari/t
energie electrică 10 dolari/kWh
apă 6 dolari/1000 m^3
gaz metan 1 dolar/100 Nm^3
acetona 110 dolari/t
acetilena 80 dolari/t
hidrogenul 1 dolar/100 Nm^3
amoniac 60 dolari/t
propilenă 44 dolari/t
izobutilenă 50 dolari/t
metanolul 88 dolari/t
izoamilene 50 dolari/t
izopentan 50 dolari/t

şi următoarele costuri indirecte:
12,5% din valoarea investiţiei pentru amortizări, 3,5% pentru beneficii, 4% pentru întreţinere şi 1% pentru taxe şi asigurări, precum şi 2% pentru neprevăzute, rezultă următoarele preţuri totale de cost în dolari pe tona de izopren pentru o instalaţie de 60 000 t/an.

Procedeul SNAM — Progetti 261,4
Procedeul SD-Goodyear 249,6
Procedeul IFP 299,3
Procedeul Bayer 306,7
Procedeul Dow 209,5
Procedeul Houdry 250,4

Costul investiţiilor la limita bateriei exprimate în milioane dolari pentru o instalaţie de 60 000 t/an, în condiţiile preţurilor din ţările Europei occidentale sînt următoarele:

Procedeul SNAM-Progetti 21,00
Procedeul SD/Goodyear 24,00
Procedeul IFP şi proc. Bayer 30,00
Procedeul DOW 16,72
Procedeul Houdry 19,17

Din examinarea acestor cifre rezultă că procedeul DOW duce la cel mai redus preţ de cost al izoprenului, dacă izoamilena costa 50 dolari/t. Un alt procedeu ce apare de asemenea convenabil este procedeul SD/Goodyear pornind de la propilenă. Procedeele IFP şi Bayer pot deveni atractive numai dacă actualul preţ al izobutilenei va scade.

Poluarea atmosferei provocată de subprodusele industriei chimice a luat în ţările puternic industrializate asemenea proporţii încît a apărut necesitatea legiferării condiţiilor de eliminare a gazelor reziduale din unele instalaţii. Astfel în S.U.A., Agenţia de protecţie a mediului înconjurător (EPA) a elaborat standarde federale privind calitatea gazelor evacuate din instalaţiile de acid sulfuric, de acid azotic, din fabricile de ciment, din termocentrale ce folosesc cărbuni precum şi din crematorii. Aceste standarde au intrat în vigoare la 17 august 1971 şi cuprind următoarele limite maxime admise în producţia de acid sulfuric sau azotic, pentru instalaţiile noi sau modificate:

oxid de azot maxim 1,35 kg pe tonă de acid produs
oxizi de sulf maxim 1,8 kg pe tonă de acid produs
acid sulfuric maxim 77 g pe tona de acid produs

EPA apreciază că actualele instalaţii de acid sulfuric de contact cu un singur circuit de contact elimină între 9 şi 40 kg bioxid de sulf pe tona de acid produs, iar media emisiunilor de bioxid de sulf pe tona de acid sulfuric în S.U.A. este de 18 kg SO_2. Pentru instalaţiile vechi de acid sulfuric EPA a limitat cantitatea de SO_2 la 2,5 kg SO_2 pe tona de acid sulfuric. Această limită reprezintă în fapt un randament de valorificare a sulfului introdus în fabricaţie de 99,5% fapt ce impune aplicarea cel puţin a procedeului de dublu contact. Studiile efectuate de EPA cu privire la costul instalaţiilor de acid sulfuric, au dus la concluzia că în timp ce o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 250 000 t/an neechipată pentru a se înscrie în noile condiţii standard costă 3 milioane dolari, echipamentul suplimentar impus de noile standarde costă 900 000 dolari ceea ce reprezintă o creştere a investiţiei cu 30% iar cheltuielile de fabricaţie cresc cu 5%.

Pe baza aceloraşi studii costul unei instalaţii de acid azotic de 100 000 t/an creşte de la 2,5 la 2,7 milioane dolari, iar cheltuielile de fabricaţie cresc cu 1%.

Noile măsuri au creeat proteste puternice din partea Asociaţiei fabricanţilor de produse chimice (M.C.A.). Aceştia afirmă că creşterea eficienţei de recuperare a sulfului de la 99,5 la

99,7% la fabricile de pe teritoriul S.U.A. ar necesita un spor de investiţii de 100 milioane dolari. Pe de altă parte ei afirmă că aplicarea noilor standarde EPA vor impune revizuiri mult mai dese cu opriri mult mai frecvente decît în prezent, pornirile fiind în general mai greu de stăpînit în privinţa poluării.

Ei apreciază, de asemenea, că legislaţia este deosebit de dură întrucît fabricile de acid sulfuric elimină anual numai 2% din cantitatea de bioxid de sulf răspîndită pe teritoriul S.U.A. iar prin aplicarea noilor standarde, conţinutul de bioxid de sulf din atmosferă se reduce cu 0,1%.

Pentru termocentralele de pe teritoriul S.U.A. ce se vor pune în funcţiune sau modifica după 17 august 1971, se stabilesc următoarele limite de gaze reziduale ce pot fi răspîndite în atmosferă:

— bioxid de sulf la termocentrale cu combustibil lichizi 0,3 kg pe milion de B.T.U. debitat

— bioxid de sulf la termocentralele cu cărbuni 0,5 kg pe milion de BTU debitat.

— oxizi de azot la termocentralele cu combustibili lichizi 0,125 kg pe milion de BTU debitat

— oxizi de azot la termocentralele cu cărbuni 0,32 kg pe milion de BTU debitat

— oxizi de azot la termocentralele cu gaze 0,09 kg pe milion de BTU debitat

— particule solide 0,05 kg pe milion de BTU debitat.

Au fost exceptate de la aceste norme termocentralele cu lignit în privinţa limitei oxizilor de azot datorită volumului de date redus de care a dispus EPA pe perioada analizată.

În cazul termocentralelor ce funcţionează pe mai multe tipuri de combustibil se vor prelua din standarde, limitele combustibilului predominant.

EPA apreciază că prin aceste limite termocentralele noi şi cele modificate vor emite cu 11% mai puţin bioxid de sulf şi cu 35% oxizi de azot în comparaţie cu centralele existente. Aceste norme duc la situaţia că noile termocentrale care vor utiliza combustibili lichizi să nu folosească fracţiuni petroliere cu mai mult de 0,7% sulf sau să-şi instaleze instalaţii de desulfurare a gazelor reziduale.

Aceeaşi legislaţie va stimula de asemenea, folosirea de gaze naturale cu un conţinut redus de sulf.

Se apreciază că termocentralele existente se vor echipa cu scrubere pentru spălarea gazelor şi recuperarea sulfului. Din punct de vedere legal EPA reglementează regimul noxelor pe întregul teritoriu al Statelor Unite şi controlează respectarea normelor maxime prevăzute în standard. Cetăţenii pot deschide o acţiune civilă împotriva EPA în cazul în care într-o zonă oarecare apar depăşiri de degajări de noxe.

În prezent există intenţia penalizării excesului de noxe pentru bioxidul de sulf, cu tarife care să crească de la un an la altul pînă în anul 1975 cînd se apreciază că întreaga industrie va ajunge la nivelele admise prin standarde.

Asigurarea materiilor prime necesare industriei de sinteză organică, şi a combustibililor necesari consumului de energie, într-o continuă creştere pe plan mondial, devine o problemă tot mai acută pentru generaţiile viitoare.

Dintre cele trei surse primare de combustibil şi materii prime pentru chimizare, şi anume; cărbunele, ţiţeiul şi gazele naturale, cărbunele şi-a pierdut poziţia dominantă pe care a deţinut-o cu cîteva decenii în urmă, din motive atît economice, cît şi tehnologice. Extragerea cărbunelui este mai costisitoare decît a ţiţeiului sau a gazelor naturale, iar în centralele termoenergetice arderea lui este, de asemenea, mai costisitoare şi implică investiţii mai mari decît arderea de hidrocarburi lichide sau de gaze naturale. Aceste fapte au dus la situaţia în care chiar ţările lipsite de zăcăminte proprii de ţiţei sau gaze naturale, dar bogate în zăcăminte de cărbuni, este mai economică folosirea de hidrocarburi importate în scopuri energetice, decît utilizarea propriilor zăcăminte de cărbuni. Din acest punct de vedere, Anglia este un exemplu reprezentativ. Pentru viitorul apropiat, însă, cărbunele reîncepe să prezinte interes ca sursă energetică, emisiunile de bioxid de sulf şi de cenuşă, care sînt agenţi importanţi de poluare a atmosferei, putînd fi îndepărtate dacă cărbunele este considerat ca o materie primă pentru obţinerea de hidrocarburi lichide sau gazoase, chimizare prin care se poate rezolva şi problema recuperării sulfului şi a impiedicării răspîndirii cenuşii în atmosferă.

Problema creşterii consumului de combustibili în perspectivă este una dintre cele mai controversate pe plan mondial.

În timp ce unii experţi vorbesc de o explozie demografică, alţii apreciază o creştere lentă, dar continuă. Chiar în ultima variantă, ca efect al industrializării şi al creşterii nivelului de trai pe plan mondial, se apreciază că anual consumul de energie va creşte în medie cu 5%, după o curbă exponenţială. După unele estimări, omenirea va consuma în deceniul al optulea o cantitate de ţiţei echivalentă cu cea consumată în perioada 1860—1970, respectiv în ultimii 110 ani. După aceleaşi estimări, actualele resurse de ţiţei cunoscute pe plan mondial vor fi epuizate pînă în anul 1990, aşa încît consumul de hidrocarburi lichide naturale în ultimul deceniu al secolului douăzeci este condiţionat de noi descoperiri de zăcăminte de ţiţei. În prezent, în S.U.A. se constată că importul de ţiţei creşte an de an, pentru a face faţă consumului mereu în creştere.

Deşi, în domeniul energiei nucleare, în ultimele decenii s-au înregistrat progrese remarcabile, este greu de afirmat că în viitorul apropiat energia nucleară va putea înlocui actualele baze energetice în toate ramurile de activitate, în special, în aviaţie şi în transporturile auto. Dezvoltarea energiei nucleare este în prezent condiţionată de doi factori, şi anume:

— găsirea unor soluţii de depozitare a reziduurilor radioactive, problemă ce devine din ce în ce mai dificilă pe măsură ce volumul acestora creşte;

— găsirea unor noi zăcăminte de uraniu în resurse suficiente pentru a acoperi necesarul de energie mereu în creştere.

Ambele probleme pot fi rezolvate numai prin realizarea de reactoare reproducătoare care folosesc reziduuri radioactive de la reactoarele cu fisiune şi produc combustibilul pentru nevoile proprii din cel mai abundent izotop al uraniului, şi anume U-238. Acest izotop nu poate fi utilizat în reactoarele obişnuite, care consumă izotopul U-235, obţinut din uraniul natural prin procese costisitoare de separare.

Desigur, în perspectivă se poate pune şi problema unor reactoare cu fusiune care vor funcţiona cu hidrogen obţinut din apa de mare. Dar costul unor astfel de reactoare, greu de estimat pentru moment, va pune sub semnul întrebării utilizarea lor. Energia solară prezintă şi ea un interes deosebit, dar soluţii practice, avantajoase din punct de vedere economic şi care să poată fi aplicate pe scară largă nu se întrevăd, deocamdată.

Rezultă că, într-un viitor nu prea îndepărtat, necesarul de energie nu va putea fi acoperit nici de hidrocarburi, şi nici de energia nucleară, care nu va cunoaşte în această perioadă o extindere atît de mare, aşa încît omenirea va recurge la cărbuni, a căror rezerve, după toate estimările, sînt suficiente pe plan mondial pentru perioade de timp destul de îndelungate. Desigur, această nouă epocă de valorificare a cărbunelui nu se va asemăna cu cea anterioară, întrucît nu se întrevede utilizarea lui directă sub formă de combustibil, ci drept materie primă pentru fabricarea unor hidrocarburi lichide, iar într-o etapă ulterioară şi pentru fabricarea unor hidrocarburi gazoase.

Privită sub acest aspect, problema unor benzine sau motorine sintetice sau chiar a unor gaze combustibile sintetice înlocuitoare ale actualelor produse petroliere sau ale gazului metan, a început să constituie un obiect de cercetare sistematică în multe ţări mari consumatoare de energie.

Primele procedee de obţinere a hidrocarburilor lichide din cărbuni au fost realizate pe scară industrială în Germania, în timpul celui de-al doilea război mondial. Procedeul nu era economic şi a fost utilizat numai datorită lipsei acute de combustibili lichizi. După terminarea războiului, cînd ţiţeiul a început să circule în cantităţi din ce în ce mai mari între ţări şi chiar între continente, cercetările axate pe perfecţionarea tehnologiei de obţinere a benzinelor din cărbuni, nemaiavînd obiect, au fost abandonate. În prezent, însă, situaţia este cu totul alta pe plan mondial. Recentele creşteri ale preţului ţiţeiului din Orientul Mijlociu şi din Africa, la care se adaugă creşterea în general a cheltuielilor de exploatare a noilor zăcăminte, aflate la adîncimi tot mai mari sau sub apă, a dus la situaţia ca într-o serie de ţări, şi în mod deosebit în S.U.A., problema obţinerii de hidrocarburi din cărbune să devină din nou actuală. Acesta este motivul pentru care în momentul de faţă s-au pus la punct în fază-pilot mai multe procedee, din care unele pot fi industrializate.

Cărbunele conţine, în medie, mult mai puţin hidrogen decît ţiţeiul, raportul hidrogen: carbon fiind de 0,8:1 în cărbune şi, respectiv, 1,8:1 în ţiţei. Din acest motiv, trecerea cărbu-

nelui în „țiței" reprezintă în ultimă analiză o hidrogenare a acestui proces ce poate fi realizat în două variante tehnologice total diferite. Într-o primă variantă, cărbunele fin măcinat și suspendat într-o hidrocarbură lichidă este supus unui proces de hidrogenare. În cea de-a doua, cărbunele este supus unei distilări distructive, respectiv unei pirolize din care rezultă cocs, produse lichide și materii volatile care conțin suficient hidrogen pentru hidrogenarea produselor lichide.

În anul 1962, Oficiul de cercetare a cărbunelui de pe lîngă Departamentul interior al S.U.A. a inițiat cercetări pe această linie realizînd, în final, un pilot cu o capacitate de conversie de 36 t/zi cărbune, costul pilotului fiind estimat la 4,5 mil dolari. Procedeul poate fi industrializat și constă, în principiu, din piroliza pulberii de cărbune în 4 paturi fluidizate succesiv. Procedeul, denumit prescurtat COED, constă din introducerea cărbunelui măcinat și uscat într-un prim cuptor cu pat fluidizat care este menținut la temperaturi între 310 și 340°C. În aceste condiții, cărbunele cedează o parte din materiile sale volatile fără să se înmoaie sau să se aglomereze. Granulele solide rezultate sînt trecute într-un al doilea cuptor de fluidizare la temperatura de 425—455°C și încălzit cu gazele provenite de la cel de-al treilea cuptor de fluidizare care funcționează la temperatura de 540°, și apoi la cel de al patrulea, ce funcționează la temperaturi de 815°C și primește o cantitate controlată de oxigen, care asigură combustia parțială a cocsului rămas. Cocsul nears este gazeificat. Materiile volatile rezultate de la cuptoarele de piroliză sînt răcite și produsele lichide condensate și separate. După separarea acestora, gazele rămase sînt supuse unui proces de reformare, pentru obținerea hidrogenului care este parțial folosit la hidrogenarea fracțiunii lichide. Restul hidrogenului poate fi folosit într-o instalație de fabricare a amoniacului. Cocsul rezultat poate fi folosit într-o termocentrală drept combustibil. O altă variantă a procedeului elimină integral cocsul de la ultimul cuptor de piroliză și îl arde separat parțial, pentru obținerea de gaze fierbinți, care sînt amestecate cu substanțele volatile rezultate în diversele faze de piroliză. Această variantă prezintă avantajul utilizării aerului în locul oxigenului.

Societatea Hydrocarbon Research a pus la punct un alt procedeu de hidrogenare a cărbunilor, denumit H — Cool. În acest procedeu, în care hidrogenarea cărbunilor decurge într-o singură treaptă, cărbunele este fin măcinat și suspendat împreună cu catalizatorul de hidrogenare într-un mediu lichid, în care suspensia este menținută cu ajutorul curentului de hidrogen. Prin acest procedeu, după eliminarea particulelor solide, se obține o fracțiune de hidrocarburi superioare, în majoritate aromatice. Procesul de hidrogenare decurge la temperaturi între 425 și 480°C și la presiuni între 110 și 210 at. O parte din fracțiunea lichidă rezultată, precum și particulele solide separate sînt trimise într-o instalație de gazeificare, în care — în contact cu oxigenul și vaporii de apă — se formează hidrogenul necesar hidrogenării. Fracțiunea lichidă separată după prima fază de piroliză hidrogenare este supusă unei noi hidrogenări, obținîndu-se fracțiuni mai ușoare de tipul motorinei sau benzinei, cu un conținut de pînă la 1% sulf. Dacă se urmărește obținerea unei motorine cu un conținut mai redus de sulf, cantitatea de hidrogen rezultată din gazeificarea reziduurilor solide prin reformare nu este suficientă și la reformare se mai adaugă și fracțiuni petroliere.

Dacă problema „lichefierii" cărbunilor, respectiv a obținerii de hidrocarburi lichide prin cele două procedee de hidrogenare descrise, poate fi considerată într-un stadiu atît de înaintat încît poate fi industrializată, aceste procedee nu sînt întru totul satisfăcătoare pentru S.U.A., întrucît, deși această țară deține cantități foarte mari de cărbune exploatabile, acestea conțin cantități foarte mari de sulf. Zăcămintele de cărbune, cu un conținut foarte redus de sulf existente în vestul S.U.A. nu pot fi amplu exploatate, întrucît marii consumatori se află în est și costul transportului devine prohibitiv. Pe de altă parte, zăcămintele de cărbuni din estul S.U.A., bogate în sulf, impun, în cazul valorificării lor, investiții suplimentare importante pentru prevenirea poluării aerului.

În această situație, Bureau of Mines, care este o organizație federală, a luat inițiativa elaborării unui procedeu de desulfurare a cărbunilor pentru a permite valorificarea cărbunilor cu un conținut bogat în sulf, astfel ca aceștia să fie utilizați în termocentrale cu emisiuni de bioxid de sulf în atmosferă în limita admisă de lege.

În acest scop, metodele de separare fizică permit eliminarea sulfului existent în cărbune sub formă de pirită, cu oarecare pierderi de cărbune, dar nu pot elimina și sulful legat în compușii organici.

Procedeul pus la punct de Bureau of Mines prezintă avantajul că permite atît eliminarea sulfului piritic, cît și a celui organic. Reactorul folosit în acest proces la nivel pilot constă dintr-o serpentină umplută cu granule de alumină impregnată cu molibdat de cobalt, folosit drept catalizator. Volumul catalizatorului este de circa 50% din volumul reactorului. Materialul care se introduce în reactor constă dintr-o suspensie de cărbune fin măcinat în gudron, cu un conținut în cărbune de circa 30%. Această suspensie este amestecată cu hidrogen la presiuni între 140 și 280 at, și trecută printr-un preîncălzitor înainte de a fi introdusă în reactor, care funcționează la temperatura de 450°C. După ce părăsesc reactorul, produsele sînt răcite la temperatura de 21°C, după care se separă produsele lichide de cele solide și de gaze.

Prin acest procedeu în S.U.A. pornind de la un cărbune cu un conținut de 3,4% și de la un gudron conținînd 0,6% sulf, se obține un combustibil lichid cu 0,9% sulf, la presiunea de 280 at și cu 0,14% sulf, la presiunea de 140.

Dezvoltarea rapidă a producției mondiale de amoniac cu ajutorul unor instalații gigant este nu numai efectul unei creșteri importante a consumului, datorită modernizării agriculturii într-un număr tot mai mare de țări, ci și rodul unor importante progrese tehnologice care au permis să se realizeze linii unitare de capacități neobișnuite, cea mai mare instalație din lume, existentă în prezent, aflîndu-se la Chiba în Japonia, cu o capacitate de producție zilnică de 1 700 t/zi. Pe planșete se concep instalații cu capacități zilnice de 3000 t/zi, adică de peste 330 de ori mai mari decît prima instalație de amoniac din gaz metan din lume, care a fost pusă în funcțiune la Tîrnăveni, cu trei decenii și jumătate în urmă.

Creșterea rapidă și continuă a capacității de producție a instalațiilor de amoniac a început cu cîțiva ani, după realizarea compresoarelor centrifugale. După realizarea acestora, care au permis trecerea la instalații de peste 600 t/zi, pe linie tehnologică, au început să apară noi perfecționări și în coloana de sinteză. Pînă la capacitatea menționată, majoritatea coloanelor de sinteză sînt de tip vertical, cu curgere radială, în care corpul de înaltă presiune exterior este răcit în interior cu un curent de gaze de sinteză reci, care impiedică contactul direct cu gazele fierbinți. Mantaua interioară supusă acestui contact este confecționată din oțeluri rezistente la coroziune. Preluarea căldurii de reacție de circa 22 kcal/mol constituie o problemă importantă, a cărui complexitate crește cu capacitatea de producție. Ridicarea temperaturii peste limita prescrisă duce la sinterizarea catalizatorului și la scăderea randamentului în amoniac. Schimbătorul de căldură folosit, precum și țevile umplute cu catalizator, fiind supuse unui atac continuu la hidrogen, trebuie înlocuite după cîțiva ani de operare. La înlocuire, trebuie controlată cu atenție și suprafața interioară a corpului de înaltă presiune, pentru a se preîntîmpina eventuale avarii provocate de coroziune. Pentru ușurarea acestui control, întregul echipament interior este astfel construit încît să poată fi evacuat pe la partea superioară, ușurînd astfel controlul interior și remedierile. Un alt factor care condiționează creșterea producției de amoniac și în care s-au înregistrat unele progrese este catalizatorul. Eficiența catalizatorului depinde de suprafața sa specifică, care este cu atît mai mare cu cît mărimea particulelor este mai mică, precum și de grosimea stratului. Cu cît mărimea particulelor de catalizator este mai mică, cu atît grosimea maximă posibilă a stratului de catalizator este mai mică, întrucît, cu cît granulele sînt mai mici cu atît rezistența pe care o întîmpină curentul de gaze este mai mare și, în mod proporțional, pierderea de presiune din coloană. Pentru creșterea capacității de producție a coloanelor de sinteză, fără a sacrifica randamentul de conversie, se poate mări grosimea stratului sau folosi granule cît mai mici, dar în unele cazuri apare o creștere a presiunii peste cea optimă de conversie, așa încît singura cale de creștere a capacității de producție rămîne creșterea suprafeței specifice totale a catalizatorului, care reprezintă, de fapt, o creștere a diametrului coloanei.

În construcția coloanelor de sinteză, întrebarea cheie ce se pune este cît de mare pot fi aceste coloane. Principalele cauze care limitează mărimea lor sînt de ordin constructiv și al transportului. Deși echipamentul interior se execută și se transportă separat de coloană, problema execuției și transpor-

tului corpului coloanei întîmpină dificultăți destul de mari, pe măsură ce crește diametrul și greutatea coloanei, dificultăți ce au putut fi învinse abia în ultimii ani.

O altă problemă la care s-au adus îmbunătățiri în ultimii ani o constituie preluarea căldurii de reacție. Spațiul pe care îl ocupă numeroasele țevi menite să asigure o răcire satisfăcătoare într-un reactor cu fascicul tubular constituie în cazul coloanelor de sinteză a amoniacului un dezavantaj. De aceea, s-a trecut la folosirea unor sisteme de răcire instantanee, în care gaze reci, avînd aceeași compoziție cu gazul de sinteză, sînt injectate într-unul sau mai multe puncte intermediare ale coloanei, pentru a răci fluxul principal de gaze pe măsură ce acesta reacționează. Această soluție a fost adoptată în principal datorită faptului că dispozitivele de introducere a gazului de sinteză reci sînt mult mai compacte decît fasciculul tubular folosit ca dispozitiv de răcire. Această modificare constituie principala soluție constructivă care a permis realizarea de reactoare cu capacități între 600 și 1500 t/zi.

Unul din primele reactoare construit după acest principiu a fost realizat de I.C.I. pentru o capacitate de producție de 500—600 t/zi. Aceste reactoare au fost folosite în două instalații și în prezent urmează a fi puse în scurt timp în funcțiune alte două instalații. Reactorul este echipat cu un schimbător tubular vertical, amplasat central, iar catalizatorul este amplasat în schimbătoare de căldură central și corpul de înaltă presiune. Dispozitivele de distribuție a gazului ce servește la răcire sînt astfel construite încît asigură distribuția acestuia pe 96% din suprafața secțiunii catalizatorului. Distribuitorul constă dintr-un tub toroidal perforat, protejat de o sită. Intrarea gazului de sinteză se face pe la partea inferioară a coloanei și după ce circulă între catalizator și peretele interior al corpului de înaltă presiune pentru răcirea acestuia, ajunge la partea superioară a coloanei, de unde sînt introduse în schimbătorul de căldură, unde sînt preîncălzite. Gazele de sinteză preîncălzite părăsesc schimbătorul de căldură pe la partea inferioară a acestuia și sînt introduse în coloana inelară cu catalizator, tot pe la partea superioară a acestuia. După trecerea prin catalizator, care de-a lungul coloanei este echipat cu două distribuitoare de gaze de răcire, gazele reacționate sînt trecute prin schimbătorul central, pentru preîncălzirea gazului de sinteză proaspăt și evacuate printr-o conductă centrală, pe la partea superioară a reactorului. I.C.I., folosind același principiu, a construit mai recent o coloană de sinteză modificată, care dispune de o capacitate potențială de pînă la 3000 t/zi. Diferența dintre noua soluție constructivă și cea veche constă, în principal, în faptul că introducerea gazului de sinteză în cilindrul inelar umplut cu catalizator se realizează atît pe la partea superioară, cît și pe la partea inferioară a acestuia. Evacuarea gazelor reacționate se face pe la mijlocul coloanei, printr-un colector similar distribuitorului de gaze de răcire. Acest sistem permite și folosirea unui catalizator cu granulație mai mică, ceea ce duce la o creștere a gradului de conversie. Noul tip de reactor nu a fost aplicat încă pe scară industrială, el fiind proiectat recent.

Grupul danez Haldor Topsoe a construit primul reactor cu curgere radială în anul 1966, de atunci acest tip constructiv fiind adaptat pentru capacități diferite, între 200 și 1500 t/zi. Inițial, mulți experți au apreciat că la 1500 t/zi nu este posibilă funcționarea de reactoare cu curgere radială, iar previziunile firmei Topsoe că astfel de reactoare vor putea funcționa și la capacități de pînă la 3000 t/zi păreau nerealiste. Astăzi, optica s-a schimbat, reactoarele cu curgere radială de capacități mari apărînd destul de interesante din punct de vedere economic. Principiul reactoarelor cu curgere radială conțin un singur strat de catalizator, amplasat deasupra schimbătorului de căldură, care se află la baza reactorului. Gazul de sinteză introdus pe la partea superioară a reactorului, după ce trece prin spațiul dintre catalizator și peretele interior al corpului de înaltă presiune, pentru răcirea acestuia, este introdus în schimbătorul de căldură, pentru preîncălzire, și evacuat cald, printr-un colector central, care pătrunde pînă în mijlocul stratului de catalizator, unde este distribuit prin canale radiale în masa catalizatorului. După trecerea prin masa de catalizator, gazele reacționate fierbinți sînt trecute prin schimbătorul de căldură preîncălzirea gazelor reci și apoi evacuate pe la partea inferioară a reactorului. Acest tip de reactor a fost perfecționat, în sensul că, prin echiparea cu dispozitive de introducere a gazului de sinteză rece, a devenit posibilă folosirea a două straturi de catalizator. Prin această modificare, o coloană de sinteză de 3000 t/zi, la nivel de proiect, este concepută în modul următor: gazele trec prin primul strat de catalizator, așezat la partea superioară a coloanei, apoi sînt răcite brusc prin amestec cu gaze proaspete și introduse tot radial într-un al doilea strat de catalizator. O altă variantă constructivă: cele două straturi de catalizator sînt concentrice, gazele fiind răcite în timpul trecerii dintr-un strat în celălalt.

Atît în soluția constructivă aplicată de I.C.I., cît și în cea cu curgere radială aplicată Haldor Topsoe, creșterea efectivă a suprafeței de contact dintre catalizator și gazul de sinteză este totuși limitată. De aceea, soluția prezentată de firma Kellog în anul trecut, și anume trecerea de la coloane de sinteză verticale la coloane orizontale reprezintă un progres substanțial, nu numai din punct de vedere constructiv, ci și din punctul de vedere al exploatării și întreținerii. Reactorul Kellog orizontal cuprinde un corp central de înaltă presiune, care conține catalizatorul și un capac la una dintre extremități, pe care este montat în consolă schimbătorul de căldură. Pe la cealaltă extremitate a reactorului orizontal este introdus gazul de sinteză proaspăt, care, după ce parcurge spațiul dintre catalizator și peretele interior al corpului de înaltă presiune al reactorului, este introdus în schimbătorul de căldură pentru preîncălzire. Sistemul constructiv ales permite demontarea cu ușurință a schimbătorului de căldură pentru revizie și, eventual, reparații, fără a umbla la reactorul propriu-zis, respectiv la încărcătura de catalizator. De la schimbător gazul de sinteză este trimis în reactor la extremitatea cealaltă, de unde intră în masa catalitică montată în trei straturi așezate pe orizontal unul după altul și prevăzute cu șicane între ele. Gazele de răcire sînt injectate în gazele de reacție, în zona de trecere de la un strat catalitic la altul. De la ultimul strat catalitic, gazele de reacție sînt trimise la schimbătorul de căldură, în spațiul tubular, pentru a încălzi gazele de reacție. Pentru ca gazele să pătrundă în mod cît mai uniform în masa de catalizator, fiecare din cele trei straturi este prevăzut la partea superioară cu două plăci perforate, distanțate între ele la 25 mm, plasate deasupra catalizatorului. Perforațiile celor două plăci sînt decalate între ele, pentru a obliga gazele să se distribuie cît mai uniform. În toate cele trei straturi de catalizator, gazele circulă de sus în jos.

Principalul avantaj al reactorului Kellog orizontal constă în ușurința cu care poate fi demontat tot echipamentul interior. Sistemul de fixare a suporților straturilor de catalizator în interiorul coloanei este conceput pe role, care permit atît o dilatare a dispozitivului în timpul exploatării, cît și o evacuare ușoară a întregului echipament interior pe la extremitatea reactorului, echipată cu capac demontabil. Schimbătorul de căldură montat în consolă pe capacul suportului este, de fapt, sprijinit pe un vagon de cale ferată, amplasat de șine așa fel încît, după desfacerea piuliților de la flanșa capacului, el poate fi deplasat în atelier pentru revizie. Înlocuirea catalizatorului se face prin evacuarea pe role a suporților straturilor de catalizator în afara reactorului, după tragerea vagonului purtînd schimbătorul de căldură. Dacă greutatea unui astfel de reactor depășește 300 t, pentru toate operațiile de montare și demontare este necesară numai o macara de 5 t. Un astfel de reactor, construit de Kellog pentru o instalație de amoniac de 1700 t/zi, a fost pus în funcțiune la Chiba, în Japonia. După cîteva luni de la punerea în funcțiune s-a constatat că el funcționează satisfăcător, cu toate că inițial au apărut oarecare dificultăți la reducerea catalizatorului. De asemenea s-a semnalat o deformare aparentă a mantalei, ca urmare a unei expansiuni termice diferențiate, dar această deformare a fost corectată prin creșterea debitului de gaze în spațiul inelar dintre catalizator și peretele interior al corpului de înaltă presiune. Cu ocazia unei porniri s-a constatat, de exemplu, că odată cu punerea în funcțiune reactorul și-a reluat forma inițială, în regim rece apărînd deformat.

Dacă din punct de vedere tehnologic se apreciază că nu se întrevăd dificultăți neobișnuite pentru realizarea unor instalații de 3000 t/zi amoniac, din punctul de vedere al beneficiarilor instalațiilor, nu se întrevede un interes deosebit nici în viitor. Avantajul unei instalații mai mari în locul a două mai mici este incontestabil, dacă totul funcționează perfect. Practica de fiecare zi arată, însă, că avarii există, iar în industria amoniacului mai apar și explozii care la oprirea unei instalații duble duc la pagube mai mari decît dacă o avarie identică apare la una din instalații, cealaltă fiind în funcțiune. Aceasta este părerea specialiștilor de la redacția revistei Nitrogen. Dar aceleași argumente s-au adus și atunci cînd s-a trecut de la instalații de 600 t/zi la instalații de 1000 și 1200 t/zi și ele au fost amplu analizate în cadrul a numeroase studii și

comunicări făcute de organisme dintre cele mai competente în acest domeniu, părerile fiind în urmă cu cîțiva ani împărțite. Astfel, în timp ce unii experți au dovedit cu cifre că, pentru exploatare, cheltuielile, respectiv prețul de cost al amoniacului, nu diferă mult între cele două variante posibile — două instalații mici sau o instalație mare — dacă se includ și pagubele provocate de nefuncționarea instalațiilor pe durata remedierii avariilor, numărul instalațiilor de 1000 t/zi este în continuă creștere, sursele de avarii și opriri reducîndu-se pe măsură ce trece timpul, ca efect al utilizării unor oțeluri speciale adecvate condițiilor de exploatare și a îmbunătățirii condițiilor de execuție și control al utilajelor.

Este posibil ca peste 4—5 ani dimensiunile instalațiilor gigant de azi să apară normale, „capacitățile maxime" crescînd continuu. În ultimă analiză s-ar putea repeta imaginea formată în rîndul specialiștilor cu alți 4—5 ani în urmă, cînd s-au extins rapid instalațiile de 1000 t/zi.

În fabricarea bioxidului de titan, experții sînt în dilemă cu privire la alegerea celui mai avantajos procedeu, în cazul construirii unor noi instalații, întrucît, deși procedeul prin clorurare apare mai avantajos, el necesită ca materii prime rutil natural sau sintetic cu un conținut minim de 93% TiO_2 ale căror rezerve cunoscute sînt limitate, procedeul sulfat utilizează ilmenită, care este mult mai răspîndită. Pentru o analiză succintă este necesară o trecere în revistă a instalațiilor de bioxid de titan în funcțiune pe plan mondial și tendințele de dezvoltare a acestei producții.

Astfel, în America de Sud sau, mai precis, în Brazilia, la sfîrșitul anului trecut a fost pusă în funcțiune o instalație de bioxid de titan de 22 000 t/an prin procedeul sulfat pe bază de ilmenită. O uzină de bioxid de titan din Mexic, avînd o capacitate inițială de producție de 10 000 t/an, a fost extinsă tot anul trecut, la 76 000 t/an, tot pe procedeul sulfat.

În Europa, noile instalații pentru fabricarea bioxidului de titan sînt, de asemenea, profilate pe procedeul sulfat. Astfel, în anul acesta, în Italia, se pun în funcțiune două instalații de bioxid de titan prin procedeul sulfat, una aparținînd grupului Montecatini și alta aparținînd societății SIR. În Franța, la Calais, capacitatea de producție a instalației s-a extins de la 30 000 t/an la 60 000 t/an. În Iugoslavia, sub o licență franceză o instalație de bioxid de titan, de asemenea, prin procedeul sulfat, cu o capacitate de producție de 20 000 t/an.

În Spania, lîngă Bilbao, capacitatea de producție a instalației de bioxid de titan prin procedeul sulfat a fost extinsă în anul 1970 de la 5 000 la 22 000 t/an.

Cu toate că din exemplele date rezultă o extindere a utilizării procedeului sulfat, acest procedeu ridică probleme serioase în legătură cu poluarea apelor. În S.U.A., la una din instalațiile de bioxid de titan avînd o capacitate de producție de 151 000 t/an organele de protecția mediului înconjurător au impus reducerea producției pînă la echiparea instalației cu secții de epurare, pentru eliminarea sulfatului feros și a acidului sulfuric diluat. Instalații speciale s-au făcut în acest scop și la uzinele nou construite în Italia, întrucît apele reziduale vărsate în mare sînt apreciate de experți a fi dăunătoare florii și faunei marine. La o altă instalație de bioxid de titan prin procedeul sulfat, amplasată lîngă Genova, a cărei capacitate de producție a fost mărită recent la 20 000 t/an, s-au făcut, de asemenea, amenajări pentru recuperarea și refolosirea acidului sulfuric diluat rezultat ca subprodus. În ceea ce privește sulfatul feros, acesta este mai întîi încălzit într-un cuptor cu pat fluidizat, pentru a i se reduce conținutul de apă cu 50%. Apoi, sulfatul feros este introdus într-un turn de uscare pentru deshidratare completă.

Dilema specialiștilor în legătură cu alegerea procedeului celui mai avantajos a devenit și mai acută datorită faptului că în timp ce în ultimii doi ani instalațiile prin procedeul sulfat s-au scumpit, ca urmare a investițiilor suplimentare impuse de noile legislații de combaterea poluării, procedeul prin clorură duce, de asemenea, la o scumpire a prețului bioxidului de titan realizat, ca urmare a scumpirii rutilului folosit ca materie primă. În S.U.A., în anul 1971, două instalații de bioxid de titan din rutil au fost oprite ca urmare a necompetitivității deci una din ele a fost pusă în funcțiune în anul 1968.

Spre deosebire de S.U.A., în Anglia fabricarea bioxidului de titan din rutil se extinde. În anul 1970, a fost pusă în funcțiune la Stallingborough o instalație de bioxid de titan de 40 000 t/an a cărei investiție a fost depășită la execuție, datorită unor modificări pe parcurs și a majorării costului utilajului. De altfel, recent, s-a anunțat că la mijlocul acestui an instalația nu va atinge decît jumătate din capacitatea de producție proiectată, fapt ce denotă existența unor dificultăți de ordin tehnologic. Astfel de dificultăți și, în special, procese de coroziune pronunțată a tetraclorurii de titan în primele faze de fabricație au fost semnalate și la o altă instalație recent construită în Anglia, cu o capacitate de producție de 30 000 t/an. Aprovizionarea cu rutil și dificultățile tehnologice întîmpinate au amînat punerea în funcțiune a acestei instalații cu un an.

Incertitudinea obținerii rutilului natural creează probleme grele fabricanților de bioxid de titan ce folosesc procedeul prin clorurare. De aceea, multe întreprinderi producătoare de bioxid de titan pe această cale au încercat să pună la punct procedee de fabricare a rutilului sintetic. Pe această linie este de menționat un procedeu pus la punct în anul 1968 de către grupul olandez Western Titanium, care a fost pilotat într-o instalație de 10 000 t/an și pe baza căreia în anul 1973 se va construi o instalație de 100 000 t/an rutil sintetic. În mod paradoxal, realizarea acestei instalații este incertă, datorită lipsei de consumatori certi. În luna aprilie a acestui an o altă firmă engleză a început construcția unei instalații de rutil sintetic de 100 000 t/an, care va fi pusă în funcțiune în luna octombrie 1973. Se apreciază că această instalație va fi dublată în anul 1975.

De asemenea, se preconizează construirea unei instalații de rutil sintetic în Noua Zeelandă. În S.U.A., compania Benilite Corp. of America construiește în Texas o instalație de rutil sintetic în valoare de 8,5 mil. dolari pe baza unui procedeu propriu, care constă din reducerea parțială a ionilor ferici existenți în ilmenită, înaintea solubilizării cu acid clorhidric. Pe baza aceluiași procedeu, în India se preconizează construirea unei instalații cuprinzînd o secție de 80 000 t/an tetraclorură de titan, o secție de titan spongios de 3 000 t/an și o secție de bioxid de titan cu o capacitate de producție de 25 000 t/an prin clorurare.

În Japonia, grupul Mitsubishi Metal Mining a anunțat intenția realizării unei instalații de rutil sintetic pe baza unui procedeu CSIRO. Noua instalație va fi amplasată la Onahama, unde mai există o instalație de 25 000 t/an bioxid de titan prin procedeul sulfat.

Anul trecut, societatea Ishihara Sangyo Kaisha a pus în funcțiune o instalație de rutil sintetic cu o capacitate de producție de 28 000 t/an, al cărui cost este estimat la 5 mil. dolari. Se preconizează extinderea acestei instalații la 40 000 t/an într-un viitor apropiat. Procedeul folosit constă din calcinarea ilmenitei cu cocs într-un cuptor rotativ la temperatura de 800—950°C. Cu acest prilej, ionii ferici sînt reduși la ioni feroși. După reducere, masa de reacție este răcită lent pentru a preveni reoxidarea, și ilmenita parțial redusă este tratată cu acid sulfuric diluat pentru a solubiliza fierul sub formă de sulfat feros. Bioxidul de titan rămas insolubil este filtrat și apoi calcinat la 800°C. Compania deținătoare a acestui procedeu duce o campanie susținută pentru a introduce acest procedeu de fabricare a rutilului sintetic în regiunile producătoare de ilmenită și, în special, în Australia și în Statul Kerala din India. Realizarea unor astfel de instalații va atrage după sine și realizarea unor noi instalații de acid sulfuric.

În această situație, o concluzie clară în legătură cu dezvoltarea în perspectivă a procedeului prin clorurare sau a procedeului sulfat nu se poate trage. Apare, totuși, o evidentă revenire în cele mai multe țări la procedeul sulfat, cu toate neajunsurile pe care le prezintă în ceea ce privește poluarea apelor și cheltuielile suplimentare pe care le implică evitarea acestui fenomen. Pe măsură ce procedeul Ishihara va cîștiga tot mai mult teren în fabricarea rutilului sintetic, apare netă tendința de creștere a consumului de acid sulfuric în industria bioxidului de titan. Oricum, se poate trage concluzia că în fabricația acestui produs, poate mai mult decît în alte fabricații, baza de aprovizionare cu materii prime devine hotărîtoare în alegerea procedeului cel mai potrivit, și aceasta depinde de la o țară la alta. Industria bioxidului de titan marchează în ultimii ani o creștere a producției în medie cu 5% pe an pe plan mondial și, în măsura în care zăcămintele ce se vor descoperi vor fi mai rentabile, noile instalații se vor orienta fie pe procedeul sulfat, fie pe procedeul prin clorurare.

★

În S.U.A., la El Dorado, a intrat în funcțiune o instalație pentru fabricarea produselor bromurate, ca, de exemplu dibrompropanolul și esterul fosfatic al acestuia (tri-dibrompropil-fosfat), după un procedeu pus la punct de Great Lakes Chem. Corp. Nu au fost publicate date în legătură cu capacitățile de producție și valoarea investiției.

★

În Polonia, în cadrul unui combinat de hîrtie și celuloză, se construiește o instalație pentru producerea a 5 000 t/an furfurol. Investițiile se realizează în colaborare cu firma finlandeză Osuuskinta Metex. Punerea în funcțiune va avea loc la sfîrșitul anului 1973.

★

La Chicago — S.U.A. este în construcție o instalație pentru conversia în izoftalonitril a 11 000 t/an anhidridă ftalică, după un procedeu de amoxidare în strat fluidizat, pus la punct de Societatea Badger și Mizsubishi Gas. Aceasta este prima fabrică de acest fel din S.U.A. O instalație asemănătoare, dar de capacitate mult mai mică, funcționează din 1971 în Japonia, la Nügata. Intrarea în producție va avea loc în acest an.
Izoftalonitrilul este utilizat ca intermediar pentru fabricarea produselor chimice utilizate în agricultură, a fibrelor cu performanțe ridicate, a filmelor, a agenților de acoperire și a poliuretanilor.

★

În Sicilia, în cadrul fabricii de sodă calcinată de 250 000 t/an, se montează un calcinator tub cu vapori pentru producerea din bicarbonat de sodiu a 800 t/zi sodă calcinată ușoară. O parte din aceasta se va folosi la fabricarea a 425 t/zi sodă calcinată densă, cu o granulometrie cuprinsă între 0,2 și 1 mm. Darea în producție va avea loc la jumătatea anului 1973. Constructorul principal este firma Chemiebau-Zieren.

★

În Peru, în apropiere de Lima, urmează să se realizeze două mari combinate petrochimice, care vor totaliza peste 15 instalații. Unul va produce materiale plastice, cauciuc sintetic și materii prime pentru fibre sintetice și detergenți și va costa circa 120 mil. dolari. În celălalt combinat se vor fabrica solvenți. Investițiile vor fi în acest caz de 60 mil. dolari și se vor termina în 1976.

★

În Belgia, în zona industrială Ghlin-Baudour, sînt în construcție două fabrici pentru producerea peroxizilor organici. Acestea urmează să intre în producție în iulie 1973, cu posibilitatea de a se dubla în următorii doi ani. Peroxizii se vor utiliza în industria polimerilor, cauciucului și materialelor plastice. În cadrul aceluiași complex chimic, tot în anul viitor, va intra în funcțiune și fabrica de produse farmaceutice.

★

În următorii șase ani, fabricile de la Zaluzi și Most din Cehoslovacia se vor transforma în mari combinate petrochimice moderne. Producția va fi concentrată pe polipropilenă și polietilenă. Ca materie primă se va utiliza etilena importată de la Böhlen, Republica Democrată Germană, ce va fi transportată prin conductă.

★

Fabrica de fibre sintetice de la Thorn — Polonia își va dubla producția pînă în 1975. În prezent se fabrică anual 19 000 t fibre Elana și 6.500 t fibre Torlen. Investițiile sînt apreciate la 9 mil. zloți.

★

În Ungaria, în cadrul Combinatului chimic de la Tisza, a intrat recent în funcțiune două noi unități, și anume o fabrică de etilenă de 26 000 t/an și alta de polietilenă cu o capacitate de 24 000 t/an. Prima a fost proiectată și realizată cu ajutorul tehnic al Uniunii Sovietice și a costat 6 mil. ruble.
Cea de-a doua este proiectată de Simon Carves după procedeul I.C.I. și a costat 4,5 mil. lire.

★

Societatea franceză Socabu construiește în Franța, la Notre Dame de Gravenchon, o fabrică de cauciuc sintetic etilen-propilenic cu o capacitate anuală de 30 000 t. Instalația va intra în funcțiune la sfîrșitul acestui an, mai devreme cu un an decît a fost prevăzut.

★

În S.U.A. la Crawford-Connecticut, se montează o fabrică de rășini acrilonitril-butadienă-stiren (ABS) cu o capacitate de 55 000 t/an. Ingineria și construcția le face firma Marbon, specializată în asemenea lucrări. Darea în producție va avea loc în primul trimestru al anului 1973.

★

La sfîrșitul primului semestru al acestui an urmează să intre în producție fabrica de îngrășăminte complexe N P K de la Montoir de Bretagne-Franța, construită de firma austriacă de inginerie Voest. Cu o capacitate anuală de 1 mil. t (3 000 t/zi), aceasta va fi cea mai mare din Europa. Procedeul și ingineria aparțin firmei Kaltenbach.

★

În Spania, în cadrul marelui complex de la Tarragona, Societatea Iberacril construiește o instalație de acrilonitril cu o capacitate anuală de 40 000 t. O altă fabrică de 60 000 t/an acrilonitril este aproape gata la Puertollano.

★

Societatea Du Pont construiește în S..U.A., la Corpus Christi-Texas, o nouă fabrică de clor ce aplică procedeul Kellog, patentat sub numele de KCl — Clor, de recuperare a acestuia. Capacitatea de producție va fi de 500 t/zi clor.
După această metodă pot fi convertite în clor mari cantități de acid clorhidric rezidual, la un preț de cost de 20 dolari/t Cl_2, inclusiv amortizarea investițiilor.

★

În Olanda, la Ter Apelkanaal, Societatea AKZO construiește în colaborare cu firma Avebe o instalație pentru producerea acidului gluconic și a derivaților acestuia. Ca materie primă se va utiliza dextroza. Instalația, cu o capacitate anuală de 3 000 t, urmează să fie gata în 1973.
Fabrici similare, care totalizează 1500 t/an, sînt în funcțiune la Roermond și Chefaro.

★

La Krusevanc — Iugoslavia, urmează să se construiască o fabrică de detergenți cu o capacitate anuală de 35 000 t.
Investițiile, care se ridică la 60 mil. dinari, se realizează cu asistența tehnică a firmei west-germane Henkel, căreia îi aparține și procedeul. În Iugoslavia sînt deja în funcțiune două fabrici de detergenți, care aplică procedeul Henkel.

★

Societatea ÖSW construiește în Austria, în colaborare cu firma Uhde, o fabrică de amoniac cu o capacitate zilnică de 850 t (300 000 t/an), care va lucra la o presiune de 320 ata. Ca materie primă se vor utiliza produsele nafta și gazul natural. Convertizorul de amoniac se va baza pe tehnologia ÖSW. Investițiile sînt apreciate la 600 mil. șilingi (10 mil. lire). Darea în funcțiune va avea loc în 1974.

★

De curînd, două societăți europene au luat hotărîrea de a produce proteine de sinteză. Astfel, ICI-Agricultural Division construiește la Billingham o instalație-pilot de 1 000 t/an, care va costa 1 mil. lire și urmează să intre în funcțiune în 1973. Proteinele se vor fabrica din metanol și microorganisme special selectate, ce sînt alimentate într-un nou tip de fermentator.
ICI precizează, că după doi ani de cercetare în pilot, va lua hotărîrea în ceea ce privește capacitatea instalației industriale, care nu va fi însă mai mică de 50 000 t/an și va costa circa 5 mli. lire. Tona de produs, cu un conținut de 75% proteine, va costa 100 lire, față de făina de pește cu 65% proteine, care costă 85 lire.
Cea de-a doua societate, Liquichimica, construiește la Saline di Montebello Jonico o fabrică de 100 000 t/an proteine sintetice, ce va lucra după procedeul japonez Kanegafuchi și va folosi ca materie primă parafine normale. Intrarea în funcțiune va avea loc în 1974.

★

La Duisburg-Republica Federală a Germaniei — a intrat în funcțiune fabrica de acid sulfuric de 300 000 t/an, prima de acest fel construită în Europa de Vest de specialiștii polonezi de la Z.U.P. Instalația lucrează după procedeul dublu-contact Bayer și folosește ca materie primă sulful lichid.

● ● ●

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Izotermele şi căldurile de adsorbţie izosterice ale CO_2 şi NH_3 pe zeoliţi sintetici de tip L. În lucrare sînt expuse rezultatele determinării izotermelor şi căldurilor de adsorbţie izosterice ale CO_2 şi NH_3 pe unele forme cationice ale zeoliţilor L. Au fost studiate probe de zeolit de potasiu (KL), forma sodiu-potasiu a zeolitului (Na, KL) şi o formă parţial decationizată (H, KL).
Sînt prezentate izotermele de adsorbţie ale CO_2 şi NH_3 pe aceşti zeoliţi la presiuni cuprinse între 0 şi 200 torr, pentru diferite temperaturi (250—620°C), variaţia căldurilor izosterice de adsorbţie, în funcţie de numărul de molecule adsorbite pe celula elementară.
La trecerea din forma K în forma Na, K se observă un efect net de creştere a căldurilor de adsorbţie.
Sînt date mărimile contribuţiilor reacţiilor specifice şi nespecifice ale CO_2 şi NH_3 la energia de adsorbţie a CO_2 şi NH_3 pe zeoliţi L, comparativ cu cele pe zeoliţi de tip X (KX şi NaX).

Hvoşcev, S. S., Idanov, S. P. şi Subaeva, M. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 5, mai 1972.

Împiedicarea difuziunii prin pori. Cînd s-a încercat măsurarea împiedicării difuziunii ionilor şi moleculelor prin porii unor filtre cu membrană, s-a constatat că filtrele obişnuite nu sînt adecvate pentru acest scop. Pentru a obţine informaţii utile s-a studiat difuziunea unor sfere de polistiren prin membrane care au pori cilindrici cu diametru suficient de mare ca să poată fi măsurat prin microscopie electronică. Sferele de polistiren au fost preparate prin polimerizare în emulsie, urmată de purificare prin dializă. Membranele filtrante au fost din material polimerizat, avînd o grosime de 10 μm. Cercetările au arătat că împiedicarea difuziunii se produce într-un mod care nu concordă cu teoria cunoscută. Se propune o nouă teorie pe baza vitezelor absolute de reacţie.

Conlon, T. şi Craven, B., Aust. J. Chem., **25**, nr. 4, apr. 1972, p. 695—703.

Sistemul azotat de amoniu—azotat de sodiu—apă. Sistemul $NH_4NO_3 — NaNO_3 — H_2O$ constituie una dintre componentele sistemului cuaternar complex $NH_4NO_3 — NaNO_3 — KNO_3 — H_2O$, utilizat în practica producţiei îngrăşămintelor complexe concentrate lichide. Sistemul $NH_4NO_3 — NaNO_3 — H_2O$ a fost cercetat în intervalul temperaturilor cuprinse între —24,2°C şi +133°C. S-a stabilit existenţa unui număr de patru puncte de transformare şi a unui eutectic, care se formează la temperatura de —24,2°C, avînd compoziţia: 26% NH_4NO_3, 26% $NaNO_3$ şi 48% H_2O. Izoterma de solubilitate a sistemului la 25°C prezintă trei ramificaţii, una dintre ele corespunzătoare, probabil, sării de compoziţia $2NH_4NO_3.NaNO_3$ şi H_2O.

Bergman, A. G. şi Suleak, L. F., J. Neorg. Him., **17**, nr. 4, apr. 1972, p. 1141—1145.

Viteza de creştere a unor cristale din soluţii apoase. S-au determinat experimental vitezele de cristalizare din soluţii apoase ale unui număr de 19 substanţe dizolvate în apă. Pe baza datelor obţinute s-au dedus ecuaţii empirice, care exprimă desfăşurarea procesului de cristalizare. Se dau tabele cu constantele de cristalizare, necesare pentru aplicarea practică a ecuaţiei deduse, pentru următoarele substanţe: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $CO(NH_2)_2$; $(NH_4)_2SO_4$; $NaNO_2$; $NaNO_3$; $KMnO_4$; $C_6H_9O_7$; $C_6H_9O_7 \cdot H_2O$; Na_2SO_4 anhidru; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$; $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; K_2SO_4; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; NH_4Cl; NH_4NO_3; $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$.

Kočova, H. şi Nývlt, J., Chem. Prům., **22** (47), nr. 4, apr. 1972, p. 165—168.

Relativ la creşterea cristalelor mixte. S-a studiat influenţa cineticii procesului de trecere de la starea de neordonare la stare cristalină asupra vitezei liniare de cristalizare a cristalelor mixte şi au fost deduse ecuaţiile care descriu desfăşurarea procesului de cristalizare. S-a stabilit că variaţia vitezei de creştere a cristalelor mixte în funcţie de temperatura de cristalizare şi de gradul de suprasaturare a soluţiei are un caracter neregulat.

Stoianov, S., Bulg. Akad. Nauk., Izv. Him. Nauk, **5**, nr. 1, 1972 p. 149—156.

Influenţele cinetice ale mediului. IV. Coeficienţii de activitate a stării de tranziţie în amestecuri de solvenţi. Mecanismul hidrolizei catalizate de acizi a unor acetali alifatici simpli a fost studiat de diferiţi cercetători în amestecuri apă — diferiţi solvenţi organici.
În lucrare s-au luat drept amestecuri, dimetilsulfoxid — apă şi dioxan — apă. În aceste sisteme de solvenţi s-au efectuat determinări experimentale pentru măsurarea coeficienţilor de activitate în cazul unor acetali, pe baza cărora s-au calculat coeficienţii de activitate a stării de tranziţie, funcţie de compoziţie. Comportarea acestor coeficienţi de activitate a stării de tranziţie sînt interpretate în lumina unor modele cunoscute ale stărilor de tranziţie la hidrolize şi comparate cu coeficienţii de activitate a unor ioni stabili şi cu stările de tranziţie a diferitelor altor reacţii hidrolitice.

McTigue, P. T. şi Watkins, A. R., Aust. J. Chem., **25**, nr. 4, apr. 1972, p. 777—783.

Studierea, cu ajutorul metodelor rezonanţei electronice paramagnetice şi a spectroscopiei optice, a localizării cationilor metalelor tranziţionale în zeoliţi sintetici. Zeoliţii sintetici sînt întrebuinţaţi la separarea, prin adsorbţie, a hidrocarburilor, uscarea gazelor şi în procesele de prelucrare a petrolului.
Activitatea catalitică a zeoliţilor schimbători de cationi se presupune a fi legată de însăşi ionii polivalenţi sau de formarea centrilor activi la introducerea lor în reţeaua cristalină — studierea localizării ionilor metalelor polivalente în structura zeoliţilor sintetici prezentînd din acest motiv un interes de necontestat în scopul înţelegerii naturii şi proprietăţilor catalitice.
Se prezintă o sistematizare a rezultatelor cercetării structurii zeoliţilor (de tip A, X şi Y) conţinînd ioni ai metalelor tranziţionale (Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Sc^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{3+} Mn^{2+}, Mn^{6+} etc.).
Se analizează posibilităţile folosirii metodelor rezonanţei electronice paramagnetice şi a spectroscopiei optice la studierea acestor zeoliţi.
Se face o analiză teoretică a proprietăţilor optice şi magnetice a unora dintre ioni avînd un strat electronic (d) incomplet. Articolul are 80 de referinţe bibliografice.

Miheikin, I. D., Jidomirov, G. M. şi Kazanskii, V. B., Usp. Him., **41**, nr. 5, mai 1972, p. 909—939.

Cercetarea spectrofotometrică în infraroşu a catalizatorilor sintetici pe bază de silicoaluminaţi. Catalizatorii sintetici pe bază de silicoaluminaţi se obţin fie prin amestecarea gelurilor umede de hidroxid de aluminiu şi de silice, precipitate individual, fie prin coprecipitarea simultană a celor doi constituenţi, urmată de uscare şi calcinare. S-a cercetat prin metodă spectrofotometrică în infraroşu catalizatorii cu un conţinut de circa 10% Al_2O_3, în domeniul cuprins între 400 şi 1500 cm^{-1}. Spectrele de absorbţie ale catalizatorilor sintetici se aseamănă, în general, cu spectrele de absorbţie ale silicei amorfe şi cu cele ale catalizatorilor naturali pe bază de silicoaluminaţi, obţinuţi din montmorilonit. Linia de absorbţie corespunzătoare lungimii de undă de circa 1000 cm^{-1}, se deplasează în direcţia lungimilor de undă mai mici în cazul creşterii conţinutului de Al_2O_3 în probe şi în cazul probelor care conţin ioni Na^+.

Wal, W., Przem. Chem., **51**, nr. 4, apr. 1972, p. 234—237.

Structura catalizatorului vanadiu-potasiu în timpul oxidării bioxidului de sulf şi mecanismul oxidării. Pentru lămurirea mecanismului oxidării catalitice a bioxidului de sulf a fost studiată structura catalizatorului

vanadiu-potasiu în diferite amestecuri de SO_2, SO_3, și O_2, la 500, 550 și 600°C. S-au găsit că în catalizatori 50—70% din V(IV) se găsește sub formă de VO^{2+}, 10—15% din V(V), sub formă de VO_2^+, iar restul de vanadiu, sub forma unei rețele vanadiu-oxigen. Atît reducerea V(V) cu SO_2, cît și oxidarea V(IV) cu oxigen sînt reacții în echilibru. Etapa determinantă de viteză de oxidare pare să fie desorbția SO_2 din catalizatorul topit. Viteza reacției de oxidare a bioxidului de sulf poate fi redată de relația:

$$dSO_3/dt = k'(SO_3) = kP_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$$

A fost stabilită cinetica reacției, iar rezultatele au fost comparate cu datele din literatură.

Kato, A., Tomoda, K., Mochida, I. și Saiyama, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 3, mart. 1972, p. 690—695.

Cataliza cu complecși cobaltocarbonilfosfinici. IV. Influența tributilfosfinei și trietilaminei asupra hidroformilării propenei. Au fost studiate cinetica și selectivitatea hidroformilării propenei catalizată de carbonili de cobalt modificați cu $P(n\text{-}C_4H_9)_3$. S-a constatat că cu exces de fosfină față de metal, rezultă numai $[Co(CO)_3P(n\text{-}C_4H_9)_3]_2$ și $CoH(CO)_3P(n\text{-}C_4H_9)_3$, viteza de reacție fiind de ordinul unu în raport cu concentrația în hidrură. În cazul cînd fosfina și cobaltul se găsesc în raport molar de unu sau ceva mai mic de unu, viteza de reacție, cum și selectivitatea, corespund unui sistem catalitic complex, alcătuit din $CoHO)(C_4$, $CoH(CO)_3P(n\text{-}C_4H_9)_3$, $\cdot Co(CO)_3P(n\text{-}C_4H_9)_3]_2$ și $Co_2(CO)_7P(n\text{-}C_4H_9)_3$.
În prezență de trietilamină, hidrura substituită cu fosfină pare să fie singura specie activă, iar selectivitatea produselor este foarte mare (90%). În absență de trietilamină, impuritățile de oxigen modifică activitatea catalitică, chiar dacă fosfina este prezentă.

Pregaglia, G. F., Andreeta, A., Gregorio, G., Montrasi, G. și Ferrari, G. F., Chim. Ital. (Milano), **54**, nr. 5, mai 1972, p. 405—410.

Studierea activității selective a catalizatorilor oxidici în procesul transformării 2-pentanolului. Selectivitatea acțiunii oxizilor metalici (Al, Sc, Y, In, Ti, Zr, V, Mo, W, La, Ce, Sm, Nd, Gd, Ag, Er) în reacțiile 2-pentanolului este legată de poziția elementelor în sistemul periodic.
Oxizii metalelor din grupa a II-a catalizează selectiv reacția de dehidrogenare a alcoolilor, iar cei din grupele IV, V și VI, reacția de dehidrogenare; oxizii metalelor din grupa a III-a accelerează ambele procese.
În prezența tuturor catalizatorilor experimentați, alcoolul 2-pentanolul se deshidratează cu formarea unui amestec de α- și β-olefine. Creșterea concentrației de α-olefine în catalizat peste valoarea de echilibru depinde de natura chimică a oxidului. Oxizii elementelor din grupa a II-a (cu excepția celor alcalino-pămîntoase) și a III-a catalizează deshidratarea 2-pentanolului de preferință la α-olefină, iar oxizii elementelor grupei IV, V și VI, la β-olefină.

Sarf, V. Z., Freidlin, L. H. și Abdumavlianova, V. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 5, mai 1972, p. 1059—1063.

Formarea butadienei din etanol pe catalizatori silice-magnezie. La reacția de formare a butadienei din etanol, catalizatorul are activitate pentru reacțiile atît de deshidratare, cît și de dehidrogenare. Nu se cunoaște, însă, rolul centrelor active. În lucrare sînt descrise deshidratarea și dehidrogenarea alcoolilor pe catalizatori bifuncționali acid — bază. S-au folosit catalizatori silice — magnezie cu conținut variabil de MgO. Aciditatea maximă a fost realizată cu 50% MgO, în timp ce bazicitatea crește cu conținutul de MgO. S-a constatat că activitatea optimă se realizează cu un catalizator silice — magnezie cu 85% MgO. Sînt discutate mecanismul de reacție și rolul centrelor acide și bazice. Etapa determinantă de viteză la formarea butadienei din etanol pe catalizator silice — magnezie pare să fie dehidrogenarea etanolului la acetaldehidă catalizată de centrele bazice. Controlul acidității și bazicității catalizatorilor este important pentru realizarea randamentului în butadienă.

Nüyama, N., Morii, S. și Echigoya, E. Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 3, mart. 1972, p. 655—659.

INGINERIE CHIMICĂ

Reactor adiabatic pentru studiul proceselor catalitice heterogene. A fost elaborată construcția unui nou tip de reactor adiabatic pentru studiul cineticii proceselor catalitice heterogene. Construcția reactorului permite realizarea unui grad de umplere ridicat al volumului reactorului cu catalizator și asigură o pierdere de căldură minimă din zona de reacție. Se dă schema reactorului, care a fost experimentat pentru studiul cineticii reacției de sinteză a metanolului la presiune scăzută.

Lender, I. V. și Parfenova, L. S., Ucr. Him. J., **38**, nr. 5, mai, 1972, p. 504—505.

Probleme legate de realizarea unor procese chimice în jet de plasmă de temperatură joasă. Se analizează posibilitățile de utilizare a plasmei de temperatură joasă pentru efectuarea unor procese din industria chimică. Se prezintă schemele unor generatoare de plasmă indicate pentru nevoile tehnologice ale industriei chimice.
În concluzie, se arată că utilizarea plasmei constituie cu certitudine una din căile de modernizare a industriei chimice, principala piedică în extinderea acestei tehnologii fiind în prezent costul ridicat al energiei electrice.

Iwo Pollo, Przem. Chem., **51**, nr. 4, apr. 1972, p. 207—210.

CHIMIE ANORGANICĂ

Progrese recente în chimia fluorului. În afară de fluor și acid fluorhidric, există puțini compuși ai fluorului care să prezinte interes economic. Trebuie menționați derivații clorofluorurați ai nemetalelor obținuți din reacția clorurilor acestora cu trifluorură de antimoniu, în prezență de pentaclorură de antimoniu. În modul acesta au fost preparate hidrocarburi alifatice fluoroclorurate ca, de exemplu: CF_2Cl_2, $CFCl_3$, CHF_3Cl.
În lucrare se prezintă un alt aspect al chimiei fluorului, anume capacitatea elementului de a transfera înalta sa electronegativitate unui grup sau radical în care el este componentul principal. Ca prim exemplu se discută formarea trifluoriodmetanului, CF_3J, din CJ_4 și JF_5, și reacțiile sale cu magneziu, fosfor, arsen, antimoniu, sulf și seleniu. În continuare sînt arătate studiile cu privire la reacțiile altor grupe cu fluor, în special grupa bis (trifluoretilamino), $(CF_3)_2N$, și radicalul bis-(trifluormetil)-nitroxid, $(CF_3)_2NO$. Sînt date o serie de exemple ilustrative ale reacțiilor radicalului bis-(trifluormetil)-nitroxid.

Emeleus, H. J., Ind. Chim. Belge, **37**, nr. 4, apr. 1972, p. 317—321.

Modificarea hidrotermală a structurii gelului de $Al(OH)_3$. S-a cercetat modificarea, prin tratament hidrotermal, a structurii gelului de $Al(OH)_3$, format în esență din bayerit cu un mic adaos de fază amorfă, în intervalul temperaturilor cuprinse între 100 și 400°C, la durate de tratament termic de 1—100 ore. Tratamentul hidrotermal duce, în general, la scăderea suprafeței specifice a gelului, la creșterea volumului acestuia și a razelor medii ale porilor. În jurul temperaturii de 150°C se încheie transformarea $Al(OH)_3$ în boehmit, însoțită de creșterea porozității, care în continuare se menține constantă. Pe baza cercetărilor efectuate au fost obținute mostre de $Al(OH)_3$ cu suprafețe specifice de 25—300 m^2/g, volumul porilor 0,17—0,44 cm^3/g și diametrele porilor 2,3—69 nm.

Certov, V. M. și Zelențov, V. I., Ucr. Him. J., **38**, nr. 5, mai, 1972, p. 413—418.

Separarea prin extracție a arsenului și fierului din acidul fosforic. Acidul fosforic obținut prin atacul fosforitelor cu acid sulfuric conține (6—7) $\cdot 10^{-1}$% Fe, iar cel de extracție — circa $3 \cdot 10^{-2}$% Fe. Acidul fosforic termic conține circa $4 \cdot 10^{-3}$% Fe_2O_3 și circa $3 \cdot 10^{-3}$% As_2O_3. Conținuturile admise de impurități în H_3PO_4 utilizat pentru producția luminoforilor, a sticlei optice, în industria alimentară și farmaceutică, sînt de maximum $1 \cdot 10^{-4}$% As și $1 \cdot 10^{-2}$

Fe. S-a cercetat purificarea H_3PO_4 de impuritățile de As și Fe prin extracția cu un amestec de benzen și eter β,β'-diclordietilic și s-au stabilit condițiile de lucru care asigură o extracție eficientă cu obținerea unui produs finit corespunzător prin gradul lui de puritate.

Kowalczyk, M., Kulik, J. și Pukas, T., Przem. Chem., **51**, nr. 5, mai 1972, p. 310–311.

Studiul extracției uraniului hexavalent din soluții de acetat cu acetat de tetradecilamoniu. S-a cercetat extracția ionului U^{6+} din soluții de acetat cu ajutorul soluțiilor de acetat de tetradecilamoniu în benzen. În funcție de *p*H-ul soluțiilor și de raportul dintre concentrațiile inițiale ale acetatului de uranil (UO_2Ac_2) și ale acetatului de tetradecilamoniu (R_4NAc), în faza organică se formează diferiți compuși de uranil. În cazul unui exces de reactiv de extracție, la $pH < 5{,}0$, alături de $R_4NUO_2Ac_3$ se extrage și $(R_4N)_2UO_2Ac_4$. La valori $pH > 5{,}0$, se extrag hidroacetați complecși de uranil $R_4NUO_4Ac_4OH$ și $(R_4N)_2UO_2Ac_2(OH)_2$. În cazul unei cantități insuficiente de reactiv de extracție, în funcție de concentrația UO_2AC_2 se extrag hidroacetați compleși micști polimerizați, de forma $R_4N(UO_2)_2Ac_3(OH)_2$ și $R_4N)_2(UO_2)_3\ Ac_6(OH)_2$.

Lipovski, A. A. și Kuzina, M. G., J. Neorg. Him., **17**, nr. 4, apr. 1972, p. 1127–1131.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Influența cuprului asupra proprietăților desulfurante ale oxidului de zinc. Prin trecerea unor hidrocarburi cu conținut relativ scăzut de sulf peste mase de Cu — ZnO se realizează hidrogenarea compușilor cu sulf și fixarea H_2S format.

Masele desulfurante au fost preparate prin malaxarea la cald a oxidului de zinc cu o soluție amoniacală de carbonat de cupru, urmată de o calcinare la 300°C. Reducerea maselor s-a efectuat cu un amestec azot — hidrogen, la temperaturi de 220—300°C.

Se explică rezultatele obținute la desulfurarea unor hidrocarburi lichide într-un reactor pulsat. În masele formate din ZnO sau Cu — 4ZnO au fost injectați: hidrogen sulfurat, sulfură de carbon, izopropilmercaptan, sulfură de metil și tiofan, gazul purtător fiind heliu sau hidrogen.

S-a constatat că ZnO ca atare nu distruge tiofenul și sulfura de carbon; cuprul are un rol triplu: promotor pentru ZnO, absorbant pentru sulf și hidrogenant pentru unii compuși cu sulf; hidrogenul influențează favorabil activitatea ZnO în unele reacții de schimb și intervine la distrugerea prin hidrogenare a unor compuși cu sulf existenți în masele cu cupru.

Cognion, J. M., Chim. Ind.-Génie Chimique, **105**, nr. 12, mai, 1972, p. 757–764.

Obținerea borohidrurii de sodiu prin reacția dintre fluoboratul de sodiu și hidrura de sodiu. S-a cercetat, la scară de laborator și semiindustrială, procesul de obținere a borohidrurii de sodiu pe baza reacției: $4NaH + NaBF_4 = NaBH_4 + 4NaF$, realizate în atmosferă inertă, la temperaturi de 260—280°C. A fost elaborat fluxul tehnologic complet al procesului și s-a definitivat aparatura de lucru. În cadrul tehnologiei elaborate, se remarcă unele soluții originale, susceptibile să îmbunătățească substanțial tehnologia actuală de producere a borohidrurii de sodiu (utilizarea unui reactor de sinteză de tip special, uscarea prin pulverizare a $NaHB_4$ în mediu de amoniac lichid).

Procedeul permite obținerea unui produs finit cu o puritate de 97,5—99,5%, randamentele fiind de 70—80%.

Pečak, V., Chem. Prům., **22** (47), nr. 4, apr. 1972, p. 161–165.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Creșterea cristalelor de seleniură de cadmiu prin metoda sublimării statice. S-au cercetat condițiile de creștere a cristalelor de CdSe într-o zonă de cristalizare, separată de sursa de sublimare, luînd în considerare valorile presiunilor componentei în exces și gradul de suprasaturare în zona de cristalizare. În atmosferă de vapori de cadmiu în exces, la temperaturi de 900—950°C, și în atmosferă de seleniu în exces, la temperaturi de 860—950°C, se obțin cristale tabulare și lamelare de CdSe.

Procedeul elaborat permite obținerea de monocristale și din alți compuși binari.

Baubinas, R. V., Višceakas, I. K. și Snilga, A. A., Neorg. Materiali, **8**, nr. 4, apr. 1972, p. 648–652.

Alierea cristalelor de siliciu în timpul procesului de creștere a acestora prin procedeul reacțiilor de transport în mediu gazos. S-au cercetat posibilitățile de aliere a cristalelor de siliciu cu B, Sb, Au și Pt, prin metoda reacțiilor de transport în mediu gazos. S-au cercetat următoarele sisteme: Si—B—Br; Si—Sb—Br; Si—Au—X; Si—Pt—X; în care Y=I, Br. S-a stabilit că alierea Si cu B este posibilă în mediu de bromură, transportul borului și procesul de aliere având loc cu participarea BBr_3. Utilizarea Sb pentru alierea Si în mediu de bromură nu este posibilă, deoarece în zona de reacție are loc transformarea $SbBr_3$ în SbBr. Alierea cu Au în mediu de iodură are loc nesatisfăcător, se poate însă realiza în mediu de bromură, prin intermediul $AuBr_2$. Alierea cu Pt este posibilă în sistemul cu bromură.

Sandulova, A. V., Bogoiavlenskaia, I. P. și Vasilina, V. S., Neorg. Materiali, **8**, nr. 4, apr. 1972, p. 630–633.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Determinarea concentrației optime a sulfaților în procesul de producere a acidului fosforic prin extracție cu formare de dihidrat. În vederea stabilirii concentrației optime a sulfaților în procesul de descompunere a minereurilor fosfatice, s-au efectuat cercetări de extracție asupra concentratului de apatită de Kola (39,5% P_2O_5) și a fosforitelor de Maroc II (32,2% P_2O_5). Extracția s-a efectuat la un raport lichid: solid = 2:1, parametrul variabil al procesului fiind concentrația sulfaților în faza lichidă a pulpei. S-a stabilit că valorile concentrațiilor optime ale sulfaților în soluție, corespunzătoare unor condiții optime ale procesului, sînt de 3—4% pentru fosforitele de Maroc II și de 2—3% pentru apatită de Kola.

Glabisz, U. și Gabryel, H., Przem. Chem., **51**, nr. 5, mai 1972, p. 299–301.

Unele cercetări privind obținerea acidului fosforic de extracție prin procedeul cu semihidrat. S-a cercetat procesul de obținere a acidului fosforic prin metoda cu semihidrat, în flux continuu, într-o instalație model cu recirculația soluțiilor. Extracția s-a efectuat în două trepte, cu descompunerea materiei prime în prima treaptă și cristalizarea sulfatului de calciu semihidrat în a doua treaptă. S-au stabilit parametrii de lucru optimi și bilanțul de materiale al procesului, din care rezultă avantajele procedeului cu semihidrat aplicat în flux continuu.

Klimek, M., Nowak, S. și Hassa, P., Przem. Chem., **51**, nr. 5, mai 1972, p. 302–306.

CHIMIE ORGANICĂ

Acilarea cu catalizatori Friedel-Crafts a hidrocarburilor aromatice. Dacă unui amestec dintr-o clorură acidă, R — COCl, și o hidrocarbură aromatică, R_1, i se adaugă acid trifluormetan sulfonic, CF_3SO_3H, în cantități catalitice (circa 1%), are loc, cu degajare de HCl, formarea de cetone aromatice, cu randamente ce pot depăși 80% în cazul reacției între clorurile acide ale acidului benzoic și toluen sau *p*-xilen sau clorură acidă a acidului *p*-nitrobenzoic și benzen. În alte cazuri, randamentele variază între 15 și 50°C. Anhidridele acide reacționează la fel, cu randamente ceva mai scăzute. Acilarea este posibilă și în prezența altor acizi (trifluoracetic, fluorsulfonic, percloric etc.), dar cu randamente preparative mai puțin interesante.

Se propun mecanisme pentru reacție.

Eftenberger, F. și Epple, G., Angew. Chem., **84**, nr. 7, apr. 1972, p. 295–296.

Acțiunea hidrogenului asupra desfășurării procesului de sinteză directă a fenilclorsilanilor. S-a cercetat influența hidrogenului asupra procesului de sinteză directă a fenilclorsilanilor din siliciu tehnic și clorbenzen,

pe catalizatori de cupru. S-a stabilit că prezența hidrogenului în masa de reacție, în cantități cuprinse pînă la 40% molare, favorizează desfășurarea reacțiilor secundare și contribuie la formarea ca produs principal al reacției a difenilclorsilanilor. Au fost stabiliți parametrii optimi ai procesului de sinteză în prezența hidrogenului și a fost dedusă ecuația care descrie mersul reacției de sinteză.

Rathousky, J. și Kruchna, O., Chem. Prům., **22** (47), nr. 4, apr. 1972, p. 168–171.

Reacțiile acizilor fosforului trivalent cu compuși carbonilici. O reacție mult studiată în ultimii ani este aceea a esterilor acizilor fosforici, fosfamidelor și anhidridelor mixte cu compuși organici care nu conțin atomi de halogen — rezultînd compuși ce au un atom de fosfor tetra- și pentacoordinativ.

În lucrare sînt descrise reacțiile acizilor fosforului trivalent cu aldehide și cetone saturate și α, β-nesaturate, cu aldehide și cetone activate de grupe electronegative, cu α-dicetone, activate cu grupe carboxilice, fosforilice și nitrilice.

Sînt studiate direcțiile de desfășurare și mecanismul acestor reacții, care prezintă un interes deosebit pentru dezvoltarea chimiei compușilor organo-fosforici.

Articolul are 188 de referințe bibliografice.

Konovalova, I. V. și Pudovik, A. N., Usp. Him. **41**, nr. 5, mai 1972, p. 799–827.

Obținerea alcoolilor primari prin hidrogenarea catalitică a α-oxizilor olefinelor. Se prezintă o sinteză a lucrărilor consacrate hidrogenării catalitice a α-oxizilor olefinelor cu obținerea de preferință a alcoolilor primari. Hidrogenarea α-oxizilor poate avea loc atît cu amalgam de sodiu, cu hidruri de litiu, precum și în prezența catalizatorilor. În cazul folosirii Na(Hg) sau $LiAlH_4$, ciclul oxidic se deschide în dreptul atomului de carbon mai puțin substituit, iar în cazul hidrogenării catalitice, în dreptul carbonului mai substituit. Au fost hidrogenați α-oxizii olefinelor superioare $C_7 - C_{16}$.

Se prezintă: rezultatele obținute funcție de natura catalizatorului folosit (Ni, Co, Cu, Pd), de condițiile de reacție (temperatură, presiune), de efectul inductiv al substituentului; influența electroliților neutri (halogenuri metalice) asupra procesului de hidrogenare.

După prezentarea mecanismelor de reacție propuse de diferiți autori se conchide, că, probabil — funcție de condițiile de hidrogenare — reacția poate decurge fie după mecanismul ionic, fie după cel radicalic. Deoarece α-oxizii devin produse accesibile, studiul hidrogenării lor prezintă un interes practic, constituind o cale de obținere a alcoolilor primari, de importanță practică deosebită.

Cernișova, F. A. și Mușenko, D. V., Him. Promîșl., nr. 4, apr. 1972, p. 249–253.

Transpoziția α-oxizilor catalizată de baze. Pînă nu de mult studiul chimismului α-oxizilor s-a limitat în cea mai mare parte la adiția reactanților nucleofili și la izomerizarea la compușii carbonilici catalizată de acizi. În ultimul timp au fost descoperite noi reacții ale epoxizilor catalizate de baze puternice.

În lucrare se sistematizează informațiile existente privind reacția de izomerizare a α-oxizilor în prezența bazelor tari (*tert*-butil-litiu, $LiNEt_2$, NaOEt, $(CH_3)_3N$ etc.).

Studierea transpoziției așa-zișilor „epoxizi nefuncționali", adică a α-oxizilor neconținînd alte grupe funcționale, a arătat că, funcție de condițiile de reacție, bazele puternice duc la eliminarea unui produs din poziția α sau β raportată la atomul de oxigen al inelului epoxidic.

Introducerea în molecula α-oxidului a unei grupe funcționale electronoacceptoare duce la posibilitatea eliminării unui proton de la un atom de carbon aflat lîngă această grupă. Se prezintă pe larg desfășurarea transpoziției α-oxizilor cu eliminarea de protoni din pozițiile α, β, γ, δ și ε.

Articolul are 135 de referințe bibliografice.

Iandovskii, V. N. și Erșov, A. E., Usp. Him. **41**, nr. 5, mai 1972, p. 785–798.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Cercetări privind utilizarea trietanolaminei din reziduurile de la distilarea etanolaminelor pentru sinteza 4-etanolmorfolinei. S-au cercetat posibilitățile de valorificare a trietanolaminei, prezente în cantități destul de mari în reziduurile rămase după distilarea etanolaminelor. S-a stabilit că trietanolamina se poate separa practic cantitativ din reziduuri sub formă de clorhidrat, greu solubil în etanol. Procesul se realizează la temperaturi de 15—20°C, prin tratarea reziduurilor cu etanol și apoi cu acid clorhidric concentrat (36% HCl).

Clorhidratul de trietanolamină s-a supus unui proces de ciclizare la temperaturi de 195—200°C, la presiune atmosferică, în mediu de acid clorhidric. S-a obținut 4-etanolmorfolina, cu o puritate de 95%, randamentul sintezei fiind de circa 84%.

Bogdal, S. și Trzankowska, K., Przem. Chem., **51**, nr. 4, apr. 1972, p. 217–219.

Recuperarea clorurii de vinil la fabricarea policlorurii de vinil. Obținerea policlorurii de vinil nu se conduce în mod obișnuit pînă la consumul total de monomer, un grad de transformare mai redus al clorurii de vinil permițînd îmbunătățirea calității polimerului.

Pentru recuperarea monomerului nereacționat se folosesc mai multe metode: condensare, adsorbție și desorbție.

Sînt prezentate rezultatele obținute pe o instalație experimentală de adsorbție a clorurii de vinil pe două sorturi de cărbune AR — 3 și SKT.

Au fost experimentate: ciclul cu două faze (adsorbție, desorbție), trei faze (adsorbție, desorbție, uscare) și patru faze (adsorbție, desorbție, uscare, condensare). Se dau formulele de calcul pentru cantitatea de clorură de vinil adsorbită, activitatea dinamică a cărbunelui, gradul de recuperare a monomerului.

S-a studiat variația concentrației în gazul de clorură de vinil inițial și în cel evacuat și a temperaturii cărbunelui activ funcție de volumul de gaz introdus.

S-a stabilit, cu o precizie suficientă pentru practică, că deplasarea frontului de adsorbție și a frontului de temperatură concordă în suficientă măsură.

Metoda permite eliminarea practic totală a pierderilor de monomer, care în unele unități de producție pot atinge cîteva tone pe zi, și purificarea atmosferei în jurul fabricilor.

Subbotiv, A. I., Iankitova, L. N., Aenisov, V. F., Cikșov, I. M. și Suhin, N. G., Him. Promîșl., nr. 4, apr. 1972, p. 254–256.

MEDICAMENTE

Sintezele unor noi fenilaminoetanoli amino-halogen substituite. Au fost sintetizate derivați ai fenilaminoetanolilor care se caracterizează prin proprietăți biologice deosebite, și anume au influențe mimetice și blocante asupra α- și β-receptorilor adrenogeni. Independent de acțiunea lor simptomatică, unii compuși au și un efect analgetic pronunțat.

Sînt indicate căile după care se pot prepara compușii ce se încadrează în formulele generale date și sînt descrise sintezele unor fenolaminoetanoli amino-halogen substituite.

Sub formă de tabelă sînt prezentate peste 200 asemenea compuși sintetizați.

Keck, I., Krüger, G., Noll, K. și Machleidt, H., Arzneim. Forsch. (Drug. Res.), **22**, nr. 5, mai 1972, p. 861–869.

Sinteza unor noi homopirimidazoli cu acțiune analgetică. În continuarea lucrărilor cu privire la sinteza unor noi derivați homopirimidazolici cu activitate analgetică, autorii au sintetizat alți derivați noi ai pirido-[1,2-d]-pirimidinei (homopiridazol) cu proprietăți farmacologice bune și cu toxicitate redusă. Pornind de la derivați ai 2-aminopiridinei, ca, de exemplu, 2-amino-6-metilpiridino, prin condensare cu reactanți adecuați, și în condiții determinate de reacție, rezultă o varietate de derivați de 1,8-naftiridină sau homopirimidozol. (Se prezintă sintezele realizate.) S-a constatat că, prin ciclizare, reactivitatea crește. Studiul saturării selective a biciclurilor s-a dovedit foarte util la prepararea unor serii de noi compuși stabili.

Lucrarea are 35 de referințe bibliografice.

Mészaroș, Z., Knoll, J., Szentmiklosi, P., David, A., Horvath, G. și Hermecz, I., Arzneim-Forsch. (Drug Res.), **22**, nr. 5, mai 1972, p. 815–829.

ANTIDĂUNĂTORI

Volatilitatea la DDT şi compuşii înrudiţi. DDT-ul este foarte persistent în sol; izomerii şi produsele sale de degradare sînt prezente în mediu timp de cîţiva ani. Ca urmare, volatilizarea şi transportul fazei gazoase sînt procese importante la disiparea aşa-numitor pesticide „nevolatile", cum este DDT-ul.
Studiul presiunii de vapori a doi izomeri ai DDT-ului, cum şi a unora din produsele lor de degradare, a arătat că izomerii *o, p'*, sînt mai volatili decît izomerii *p, p'*. Astfel, presiunea de vapori la *o,p'* este de peste şapte ori mai mare decît la *p,p'*-DDT. S-a găsit că atmosfera, la 30°C, peste DDT tehnic conţine, în medie, 62%, *o,p'*-DDT (1,1,1-triclor-2-(*p*-clorfenil)-2-(*o*-clorfenil)etan), 16% *o,p'*-DDE (1,1-diclor-2-(*p*-clorfenil)-2-(*o*-clorfenil) etilenă], 14% p,p'-DDE (1,1-diclor) 2,2-bis(*p*-clorfenil)etilenă) şi 8% *p,p'*-DDT (1,1,1-triclor-2,2-bis(clorfenil) etan). Cantităţi egale de componente se găsesc şi în atmosferă peste sol, în cazul cînd concentraţia de DDT tehnic aplicat este pînă la 20 μg/g; la concentraţii mai mari de DDT, proporţia de izomeri *o,p* şi *p,p'* descreşte. Dacă se aplică concomitent şi Dieldrin, densitatea de vapori a DDT-ului nu este sensibil influenţată.
S-a stabilit că p,p'-DDE, care este produsul primar de degradare provenit din *p,p'*-DDT, are presiunea de vapori mai mare decît produsul iniţial, ceea ce duce la concluzia că majoritatea din DDT-ul prezent în sol se volatilizează sub formă de DDE.

Spencer, W. F. şi Cliath, M. M., J. Agr. Food Chem., **20**, nr. 3, mart. 1972, p. 645–649.

Sinteza unor dinitroaniline folosite drept regulatori de creştere a plantelor şi pentru identificare de amine. Este prezentată sinteza unei serii de amino-3,5-dinitrobenzotrifluoruri 4-substituite şi 2,6-dinitro-N,N-di-*n*-propilaniline 4-substituite. Anilinele formate în reacţia 2,6-dinitroclorbenzenilor 4-substituiţi cu aminele puse în libertate prin hidroliza carbamaţilor, ureei şi amidelor pesticide pot fi folosite pentru determinarea, pe cale cromatografică, a acestor pesticide. Pentru sinteza 4-alchil-2,6-dinitroclorbenzenilor necesari sînt indicate două proceduri: una „directă" — prin nitrarea 4-alchilclorbenzenilor, care conduce la un amestec produse mono- şi dinitroizomerice, de unde produsul dorit poate fi izolat — şi una „indirectă", la care problemele asociate variază.
Sînt date proprietăţile fizice ale multor 3,5-dinitrobenzotrifluoruri 4-substituite şi 2,6-dinitro-N.N-di-*n*-propilaniline 4-substituite. Compoziţia elementară şi spectrele R. M. N. sînt în concordanţă cu structurile propuse.

Hall, R. C. şi Giam, C. S., J. Agr. Food Chem., **20**, mart. 1972, p. 546–552.

Protecţia chimică a plantelor — ieri, astăzi şi mîine. Se prezintă istoricul şi studiul actual al protecţiei chimice a plantelor, cu aspectele referitoare la economia naţională, la alimentaţie, agricultură, precum şi cu aspectele sanitare. Se arată dezvoltarea insecticidelor, fungicidelor şi ierbicidelor şi se fac ipoteze asupra dezvoltării lor în viitorul apropiat. Se discută de asemenea metodele nechimice — biologice — de combatere a dăunătorilor şi toxicologia mijloacelor chimice fitofarmaceutice, ca şi problemele ecologice legate de folosirea lor, în actualul context al combaterii poluării.

Sasse, K., Angew. Chem., **84**, nr. 7, apr. 1972, p. 271–279.

CHIMIE ANALITICĂ

Microdeterminarea acvometrică a grupei carbonilice. Se propune o micrometodă pentru determinarea grupei carbonilice bazată pe reacţia de oximare. Reacţia grupei carbonilice cu clorhidrat de hidroxilamină, la 50—100°C, duce la separarea, în cantităţi echimolare, de apă şi acid. S-a folosit reactiv Karl-Fischer şi o metodă universală de titrare. Avantajul metodei constă în faptul că la deshidratarea dizolvantului (piridină sau glicol) cu reactiv Fischer se formează un reactiv care descompune excesul de $NH_2OH \cdot HCl$. Eroarea determinării este de $\pm 0{,}3\%$.
Funcţie de natura compusului carbonilic, analiza se poate efectua în piridină sau glicol. În cazul utilizării piridinei, toţi compuşii studiaţi (acetonă, fenilacetat, ciclohexanonă, glucoză, lactoză, furfurol, benzoină, reacţionează cantitativ, dar aceasta necesitînd un timp de reacţie mai lung.
Metoda propusă permite analizarea compuşilor carbonilici conţinînd duble legături conjugate şi grupe esterice.

Serman, F. B., Cian Man Bin şi Klimova, V. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 5, mai 1972, p. 1001–1003.

Albastru mordant 31, un nou reactiv fluorometric pentru aluminiu, galiu şi scandiu. *oo'*-Dihidroxiazoderivaţii s-au dovedit reactivi fluorometrici foarte sensibili pentru diferiţi ioni de metale.
În lucrare se descrie prepararea albastrului mordant 31 [acidul 2-(2-hidroxi-5-sulfofenilazo)-18-dihidroxinaftalin-3,6-sulfonic]. Acest reactiv reacţionează cu aluminiu, galiu, scandiu, ytriu, lantan, luteţiu, indiu şi magneziu, în mediu acid sau bazic, formînd complecşi fluorescenţi. Complecşii de aluminiu (*p*H: 5—7), galiu (*p*H: 4) şi scandiu (*p*H: 6) manifestă fluorescenţă puternică cu maxime de emisie, respectiv, la: 590, 600 şi 610 nm. În mediu acid, complecşii formaţi sînt 1 : 1.
Sînt studiate efectele duratei, a *p*H-ului şi a concentraţiei în albastru mordant 31. În condiţii optime, cu ajutorul albastrului mordant 31, se pot determina, din soluţie de 25 ml, 0,1—3 μmoli Al, 1—12 μmoli Ga şi Sc.

Hiraki, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 3, mart. 1972, p. 789–793.

APE REZIDUALE

Polielectroliţii şi utilizarea lor la ameliorarea tratamentelor de limpezire a apelor reziduale şi în procedeele de deshidratare mecanică a nămolurilor. II. Problema nămolurilor. Problema nămolurilor reprezintă un aspect deosebit de epurare. Procedeele de tratare sînt oarecum diferite, după natura nămolului, adică după cum dacă acesta are un caracter mineral (de exemplu nămoluri din industriile miniere sau siderurgice) sau o compoziţie organică (de exemplu nămolurile din staţiile de epurare).
Majoritatea nămolurilor industriale sau urbane prezintă caracteristicile fizico-chimice ale sistemelor coloidale. Ca urmare, distrugerea structurii coloidale ale acestor nămoluri este o condiţie esenţială pentru separarea fazelor solid-lichid. În lucrare sînt discutate cele două principii fundamentale: filtrarea şi centrifugarea, cuplate cu floculareа nămolurilor reziduale. Se insistă asupra parametrilor specifici comportării nămolurilor la filtrare (rezistenţa specifică la filtrare, compresibilitatea turtelor de filtrare, sicitatea minimă) şi se arată corelaţia dintre aceşti parametri caracteristici şi structura nămolurilor. Pe bază experimentală s-au putut stabili floculanţii cei mai adecuaţi şi evalua dozarea lor. Centrifugarea s-a dovedit eficiace atunci cînd au fost introduşi agenţi de floculare polimeri. Parametrii constructivi ai centrifugelor au aici o influenţă hotărîtoare asupra comportării nămolurilor la centrifugare. Sînt discutate capacităţile de centrifugare a nămolurilor, cum şi influenţa condiţionării prin polielectroliţi asupra ameliorării separării fazelor solid-lichid prin centrifugare.

Boeglin, J. C., Chim. Ind. Génie chimique, **105**, nr. 12, mai 1972, p. 793–804.

Purificarea electrochimică a apelor reziduale industriale. Purificării electrochimice a apelor reziduale a început din nou să i se acorde o atenţie deosebită. În afara oxidării anodice prin electroliză, se mai dispune şi de alte procese care pot ajuta la epurarea apelor reziduale, cum ar fi electrocoagularea, electroforeza particulelor coloidale, flotaţie. Se prezintă diverse opinii privind mecanismul oxidării anodice.
În continuare sînt descrise purificările electrochimice ale apelor reziduale conţinînd: cianuri, fenol, compuşi cu sulf, compuşi organici cu fosfor şi alţi compuşi (de la fabricile de celuloză, coloranţi, materiale plastice) şi se discută economicitatea acestei metode.
Metodele de purificare electrochimică expuse sînt utilizate în unele cazuri la scară industrială sau semiindustrială, obţinîndu-se rezultate satisfăcătoare.

Tomilov, A. P., Osadcenko, I. M. şi Fuks, N. S., Him. Promişl., nr. 4, apr. 1972, p. 267–271.

ECONOMIE

Un criteriu de productivitate pentru procese chimice. O industrie chimică constă în esenţă din trei departamente: un departament care decide ce produse şi în

ce cantităţi trebuie fabricate; un departament care primeşte materiile prime şi le converteşte în produse finite, un departament care se ocupă cu aducerea materiilor prime, transportul produselor finite, probleme de stocare etc. Între ele trebuie să existe o strînsă legătură, pentru ca productivitatea să fie cît mai bună.

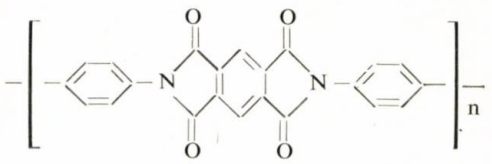
Factorul de productivitate a unei instalaţii reprezintă partea procentuală a producţiei reale în raport cu producţia posibilă. Producţia posibilă nu este limitată, pe cînd producţia reală indepde în mare măsură de instalaţie, reziduuri etc. Factorul de productivitate a unei instalaţii poate fi aplicat lună după lună producţiei unei instalaţii, factorul de productivitate lunară fiind partea procentuală a însumării producţiei reale zilnice în raport cu însumarea producţiei posibile. Rezultă că acest factor va fi cu atît mai mare cu cît, în urma experienţelor dobîndite, producţia reală va fi mai mare. Dacă acest factor se foloseşte pentru proiectări în viitor, atunci trebuie să i se aplice o corecţie. Se discută factorul de productivitate a unei instalaţii în comparaţie cu alţi factori uzuali.

Kelleher, J., Brit. Chem. Eng. & Proc. Tech. 17, nr. 6, iun. 1972, p. 497–502.

NOTĂ

SINTEZA SISTEMELOR HETEROCICLICE PENTRU MATERIALE PLASTICE TERMOREZISTENTE*

Primii polimeri cu o stabilitate termică ridicată obţinuţi prin sinteză sînt polipiromelimidele, cu structura:

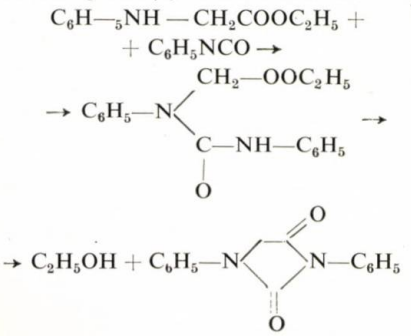


obţinute din anhidridă piromelică şi eter 4,4'-diaminofenilic. În sinteza sistemului poliimidic se folosesc amine „mascate", mai puţin bazice decît componentele de bază, şi care pot fi obţinute mai uşor în stare pură.

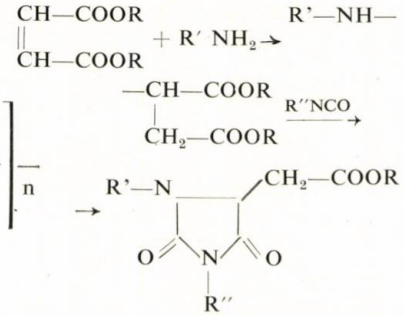
Izocianaţii reacţionează cu grupele anhidridice formînd imide, la temperaturi variabile între 120 şi 200°C.

Aminele pot fi utilizate şi sub formă de cetimine, aldimine sau N.N'-bis (trimetilxililderivaţi), în care caz condensarea cu anhidridele duce la formarea de oxoderivaţi sau de hexametildixiloxan.

Termorezistenţă mai pot prezenta şi unele sisteme nearomatice, cum este, de exemplu, polihidantoina, care a fost obţinută prin polimerizarea N-vinilhidantoinei cu un adaos de HCl la diizocianat sau prin reacţia între esterul l'N-fenilglicolic/I) cu fenilizocianat:

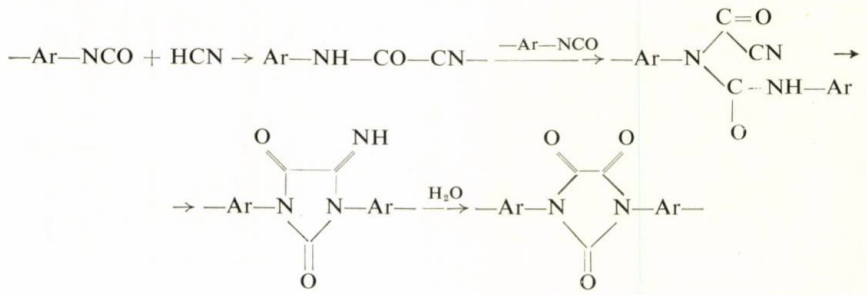


Utilizarea derivaţilor glicol-N-carboxilici, — esteri sau anhidride — asigură posibilitatea sintezei ulterioare a ciclului hidantoinic. Esterii acidului asparagic duc la oligohidantoine cu grupe funcţionale. Aceşti esteri se obţin cu uşurinţă din reacţia dintre aminele primare şi eter maleic sau fumaric:



Din oligohidantoinele cu grupe aminice libere se obţin poliamide şi poliimide, iar fosgenarea aminelor oligohidantoinice duce la formarea izocianaţilor polifuncţionali. Compuşii cu cel puţin două grupe glicolesterice reacţionează cu poliizo cianaţii dînd, prin adiţie şi condensare, polihidantoine. În acest scop se foloseşte fie reacţia dintre esterul maleic sau fumaric cu diamine şi diizocianaţi, pe reacţia dintre bisglicinesterii cu grupe aromatice şi poliizocianaţi. În primul caz se obţin polihidantoine alchilarilice cu o stabilitate termică nu prea mare, dar procedeul de lucru este simplu; polihidantoina în soluţie crezolică, rezultate din proces, poate fi utilizată direct la fabricarea lacurilor electroizolante, cu un punct de înmuiere de peste 350°C. Din studiile cinetice efectuate a rezultat că compuşii cu „aciditate medie" (acizi carboxilici, fenoli) au un efect catalitic, care se manifestă numai dacă substanţa dată poate fi utilizată drept solvent. Dat fiind că adaosul de substanţe bazice accentuează tendinţa de închidere a ciclului, dar în acelaşi timp grupele NCO pot da reacţii secundare în prezenţa acizilor carboxilici sau a aminelor, nu pot fi folosiţi drept solvenţi „activi" decît fenolii sau crezolii. Pentru analiza poli merilor heterociclici mai pot fi utilizaţi şi esterii α-hidroxilici.

Un tartrat şi un diizocianat duc la o polioxazolidindionă, trecînd printr-un compus uretanic intermediar. Cu derivaţi aromatici se obţin polichinazolidione şi polibenzoxazidindione, cu o stabilitate termică remarcabilă. Prin adiţia unor esteri la poliamide, urmată de o adiţie la poliizocianaţi, se obţine polihidrouracil. De un cert interes sînt polimerii, în structura cărora intră acidul parabamic (politricetoimidazolidin). Ei se pot obţine din poliuree şi clorură de oxalil sau prin sinteză din amine, dietiloxolat şi izocianat. Prin reacţia dintre poliizocianaţi şi HCN, într-un solvent polar aprotic, se formează acizi parabamici, trecînd prin acid iminoparabamic ca produs intermediar:



Temperatura de înmuiere a polimerilor menţionaţi variază de la 380 la 400°C, la polipironatiimide şi polihidantoine, de la 285 la 360°C la esterii imidici. Aceşti polimeri pot fi folosiţi ca substanţe electroizolante. Proprietăţile electrice şi mecanice rămîn practic constante pînă la peste 200°C.

Prin încălzirea unui amestec de anhidridă trimetilică cu difenilmetandiizocianat la 200°C se formează un material spongios, cu grupe imidice şi amidice, care este neinflamabil şi are o stabilitate termică ridicată.

* La chimica e l'industria 54, 1972, nr. 2, p. 177.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139. Sectorul VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 49.22.60 Calea Plevnei nr. 139, cont 640—301—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual, Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică», Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Intex 4 3404

Ministerul Industriei Chimice

BUCUREȘTI—ROMÂNIA

LIVREAZĂ LA EXPORT

- uzine chimice și petrochimice, instalații tehnologice complete în domeniul petrochimiei, chimiei organice și anorganice, îngrășămintelor, medicamentelor, coloranților, fibrelor sintetice, maselor plastice etc. ;
- rafinării complete și instalații pentru prelucrarea țițeiului ;
- instalații auxiliare pentru uzine chimice, petrochimice și rafinării de petrol ;
- licențe, invenții, know-how și asistență tehnică în domeniul industriei chimice, petrochimice și al prelucrării țițeiului.

OFERĂ O GAMĂ LARGĂ DE SERVICII ÎN DOMENIUL INDUSTRIEI CHIMICE, PETROCHIMIEI ȘI PRELUCRĂRII ȚIȚEIULUI

- studii tehnologice, studii tehnico-economice și de fezabilitate elaborate de institute de cercetări și proiectări specializate ;
- cercetări și studii asupra materiilor prime aflate la dispoziția clientului, precum și asupra produselor chimice și petroliere, efectuate în laboratoare și instalații pilot în vederea valorificării optime a acestora și a obținerii parametrilor pentru proiectarea instalațiilor industriale respective ;
- engineering de bază și de detaliu pentru instalații de prelucrare, precum și pentru instalațiile auxiliare aferente ;
- selecționarea celor mai moderne procese bazate atît pe licențe și know-how propriu, cît și pe licențe ale celor mai renumite companii de engineering străine ;
- extinderea și modernizarea instalațiilor existente ;
- studii de sistematizare, modernizare și optimizare ;
- asistență tehnică la construcția, montajul și punerea în funcțiune a instalațiilor ;
- instruirea și specializarea personalului tehnic și operativ al clientului în instalațiile livrate sau în instalații similare din România.

PETROM

INTREPRINDERE de STAT
pentru
COMERT EXTERIOR

PETROM

cooperează pe baze reciproc avantajoase cu parteneri externi pentru realizarea unor obiective din domeniul său de activitate

PETROM * BUCURESTI - ROMANIA * PETROM

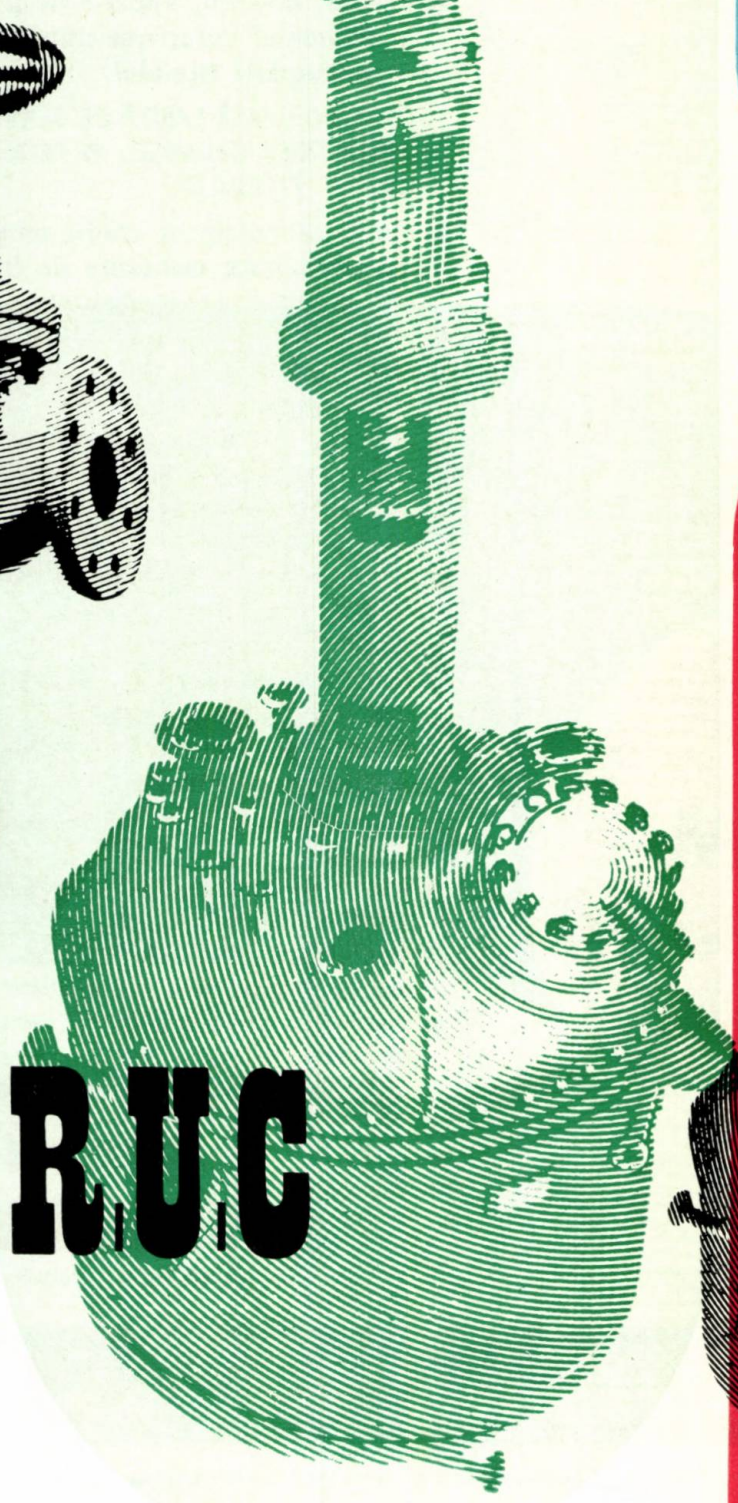
. N. Bălcescu nr. 22 ● Telefon: 15.69.64 — 14.42.91 ● Telex: 011374 — CAMROM — PETROM ● Telegrame: PETROM — BUCUREȘTI — ROMÂNIA

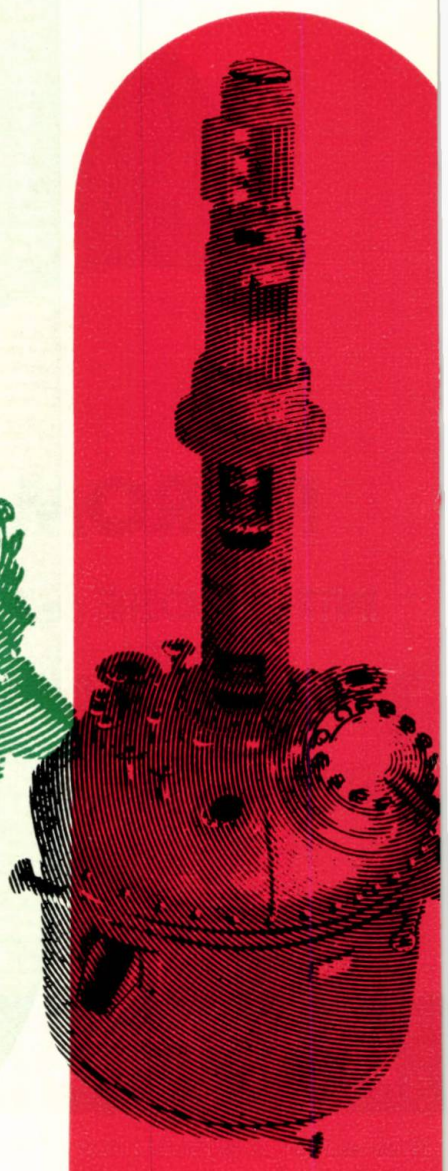
UZINA DE PROTOTIPURI ȘI REPARAȚII DE UTILAJ CHIMIC

PRODUCE:

- Utilaje chimice — prototipuri, unicate și piese de schimb pentru tot felul de recipiente cu și fără presiune din oțel carbon, plumbuite omogen sau căptușite cu tablă de plumb, cauciucate sau ebonitate sau cu protecție anticorosivă din poliesteri armați cu fibră de sticlă, din oțel inoxidabil și anticorosiv de tipul Cr.Ni 18/8 și Cr.Ni.Mo 18/8/2, din oțel refractar sau din aluminiu și aliajele sale.
- Armături industriale din oțel inoxidabil și anticorosiv, robineți din plumb și oale de condens termodinamice.
- Utilaje chimice, recipiente, conducte și armături emailate antiacid.
- Pompe centrifugale rezistente la acizi.
- Utilaje și conducte cauciucate, valțuri și calandri cauciucați, ebonitați, acoperiți cu PVC, sau valțuri din poliesteri pentru industria celulozei și hîrtiei.
- Utilaje și conducte din poliesteri armați cu fibră de sticlă și acoperiri de protecție cu poliesteri.
- Capace presate din oțel carbon și oțel inoxidabil.

Produsele se execută și se livrează conform catalogului.





U.P.R.U.C

FĂGĂRAȘ
ROMÂNIA

STR. ILENI Nr. 1

Introducere într-o serie multilaterală de aliaje de nichel

Aliajele de nichel WIGGIN, elaborate de uzinele HENRY WIGGIN din Hereford, Anglia, își găsesc numeroase aplicații în multiple domenii, în care se pun unele dintre cele mai dificile probleme de inginerie. Societatea produce peste 60 tipuri de aliaje, majoritatea ca aliaje maleabile și, în parte, ca aliaje de turnătorie. Aceste aliaje se încadrează în trei grupe principale:

Aliaje refractare:

Aliaje NIMONIC

Seriile de aliaje NIMONIC, de nichel-crom, nichel-crom-cobalt și nichel-crom-fier, au fost elaborate pentru domeniile de temperaturi înalte, acolo unde se impun limite stricte pentru viteza de fluaj. Aceste aliaje se folosesc pe scară largă în industria aparatelor de zbor și a motoarelor cu turbină de gaz, iar aliajele NIMONIC ALLOY 75, NIMONIC ALLOY 80 A și NIMONIC ALLOY 90 sînt importante pentru alte domenii industriale, cum sînt, de exemplu, fabricarea supapelor de evacuare și a camerelor de precombustie ale motoarelor cu ardere internă și în tehnica nucleară. O serie comparabilă de aliaje refractare de turnătorie se oferă sub denumirea comercială NIMOCAST

Aliaje rezistente la coroziune:

NICKEL 200

Acesta este un nichel de puritate comercială, destinat instalațiilor chimice și utilajelor tehnologice, cărora li se cere o bună rezistență la săruri alcaline și numeroși acizi organici. Aliajul, cu un conținut maxim de 0,02% carbon, denumit NICKEL 201, se folosește pretutindeni unde se cere o bună rezistență la hidroxizii alcalini la temperaturi de peste 300°C.

MONEL ALLOY 400

Acest aliaj de cupru-nichel, cu un conținut de circa 65% nichel, își păstrează bunele proprietăți mecanice pînă la 500°C. El rezistă la atacul multor compuși organici și anorganici — acizi, baze și săruri — și, ca atare, se folosește pe scară largă în construcția de utilaj chimic, petrochimic și petrolier.
Aliajul MONEL ALLOY K-500, cu un mic conținut de aluminiu și apt de călire termică prin precipitare, îmbină excelentele proprietăți anticorosive ale aliajului MONEL ALLOY 400 cu proprietățile mecanice ale unora din oțelurile aliate tratate termic. Acest aliaj este paramagnetic la temperatură normală.

INCONEL ALLOY 600

Acest aliaj de nichel, conține 16% crom și 7% fier și rezistă la oxidare și coroziune față de mulți reactivi chimici, în mod special, la temperaturi ridicate.

INCOLOY ALLOY 800

Aliajul conține 32% nichel și 20% crom și prezintă o structură austenitică stabilă, bune proprietăți mecanice la temperaturi înalte și o bună rezistență la oxidare, carburare și sulfurare. Rezistența lui la coroziune, în general, ca și la fisurarea prin coroziune în stare tensionată, îmbinată cu o bună ductilitate și rezistență mecanică, face din el un material valoros pentru industria chimică și cea petrochimică. O variantă a acestui aliaj INCOLOY ALLOY 807, prezintă o rezistență crescută la rupere prin fluaj.

INCOLOY ALLOY 825

Acest aliaj conține 40% nichel, 21% crom, 3% molibden, 2% cupru și 1% titan. Caracteristicile sale sînt asemănătoare cu cele ale oțelurilor austenitice antiacide, aliate cu crom și nichel, dar spre deosebire de acestea el prezintă o rezistență mai mare la coroziune în general, la fisurarea prin coroziune în stare tensionată, ca și la coroziunea în puncte în prezența clorurilor acide.

ALIAJE PENTRU REZISTENȚE ELECTRICE:

Aliajele de nichel-crom și nichel-crom-fier din seriile BRIGHTRAY sînt destinate fabricării elementelor de încălzire cu temperaturi de regim de pînă la 1 150°C, pentru aparatajul industrial sau casnic. Aliajele de cupru-nichel din seria FERRY asigură o bună rezistență electrică la temperaturi scăzute, pe lîngă avantajul unui coeficient scăzut de variație a rezistenței cu temperatura.
În afară de cele menționate, firma VIGGIN, mai produce aliaje cu coeficient de dilatație controlat, și anume, aliaje de nichel pentru aplicații în electronică și aliaje de nichel și cupro-nichel pentru monede. Societatea va fi încîntată să vă ofere informații cuprinzătoare asupra aliajelor de nichel WIGGIN, în limbile engleză, germană, sau franceză. Vă rugăm să ne expediați poștal cuponul anexat sau, dacă preferați, să ne scrieți pe adresa indicată mai jos.

Rog să ne trimiteți informații suplimentare asupra aliajelor fabricate de Dvs.
(Vă rugăm să completați cu majuscule)

Numele: .....

Profesia: .....

Numele întreprinderii: .....
.....

Adresa întreprinderii: .....
.....

Ne interesează: .....

Aliajele rezistente la coroziune
Aliajele refractare
Aliajele pentru rezistențe electrice
Aliaje de nichel pentru alte scopuri
(rugăm a indica scopul)

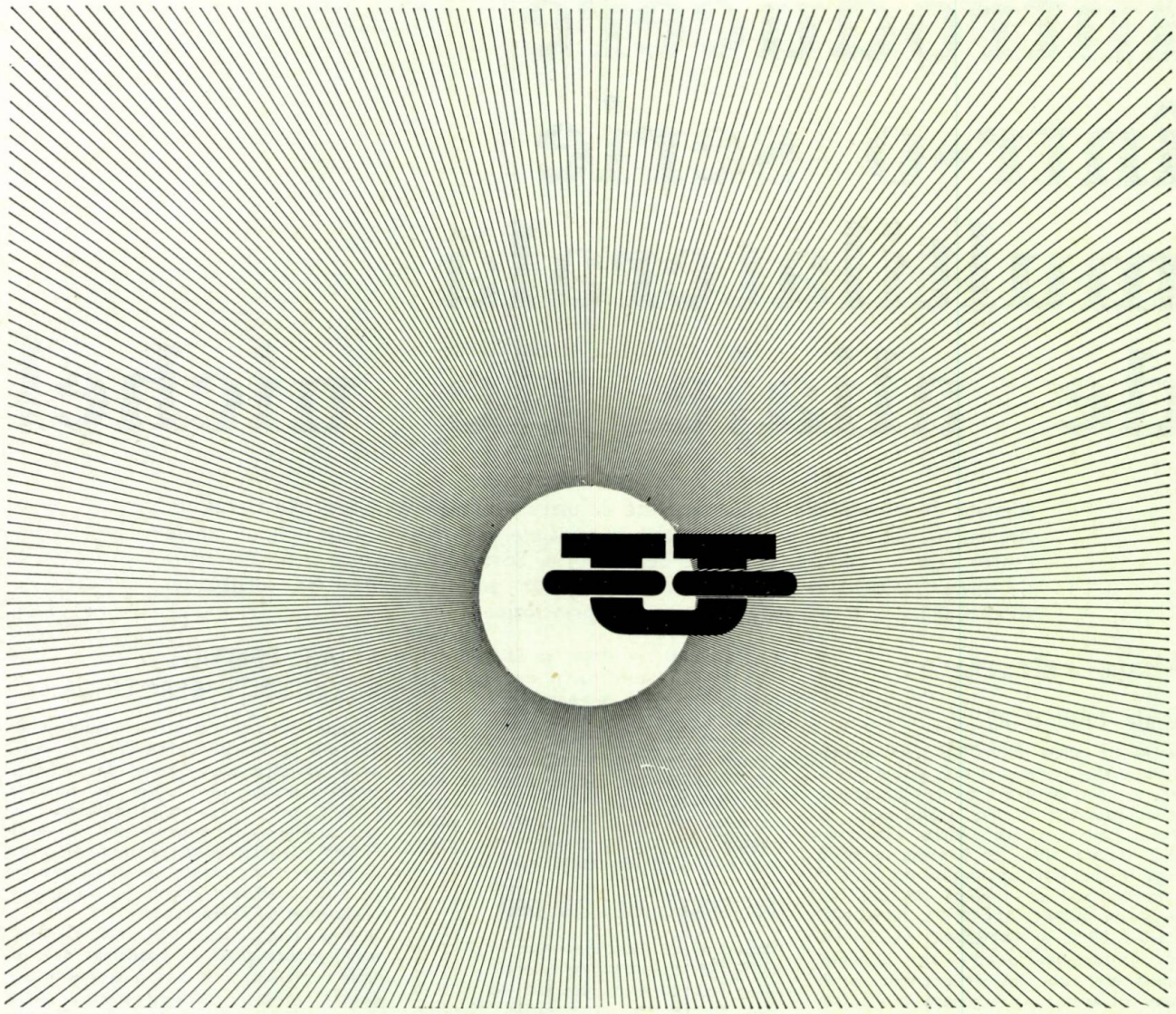
WIGGIN, NIMONIC, NIMOCAST, MONEL, INCONEL, INCOLOY, BRIGHTRAY și FERRY sînt denumirile mărcilor comerciale

HENRY WIGGIN & COMPANY LIMITED

Holmer Road, Hereford, United Kingdom

WIGGIN NICKEL ALLOYS

PUBLICOM



UGILOR

Bazîndu-se pe calitate, varietate mare a produselor,
UGILOR exportă cu regularitate în peste 30 de ţări
UGILOR este prezent în cinci continente
UGILOR produce în prezent 200 000 t/an monomeri acrilici
UGILOR, o societate franceză care trece frontierele

O marcă cu renume mondial

Pentru a primi gratuit o documentaţie, bifaţi produsul sau produsele din gama care vă interesează:

- ACRILONITRIL
- ACID CIANHIDRIC
- ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- METACRILAT DE METIL
- METACRILAT DE ETIL
- METACRILAT DE BUTIL
- METACRILAT DE IZOBUTIL
- METACRILAT DE HEXIL
- METACRILAT DE HEPTIL
- METACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- METACRILAT DE LAURIL
- METACRILAT DE STEARIL
- METACRILAT DE DIMETIL-AMINOETIL
- MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ACID METACRILIC
- ACRILAT DE METIL
- ACRILAT DE ETIL
- ACRILAT DE BUTIL
- ACRILAT DE IZOBUTIL
- ACRILAT DE HEXIL
- ACRILAT DE HEPTIL
- ACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ACRILAT DE DIIZOOCTIL
- ACID ACRILIC
- ACRILAMIDĂ
- ACETONITRIL

BON DE DECUPAT

Nume..... Instituţie.....

Adresă .....

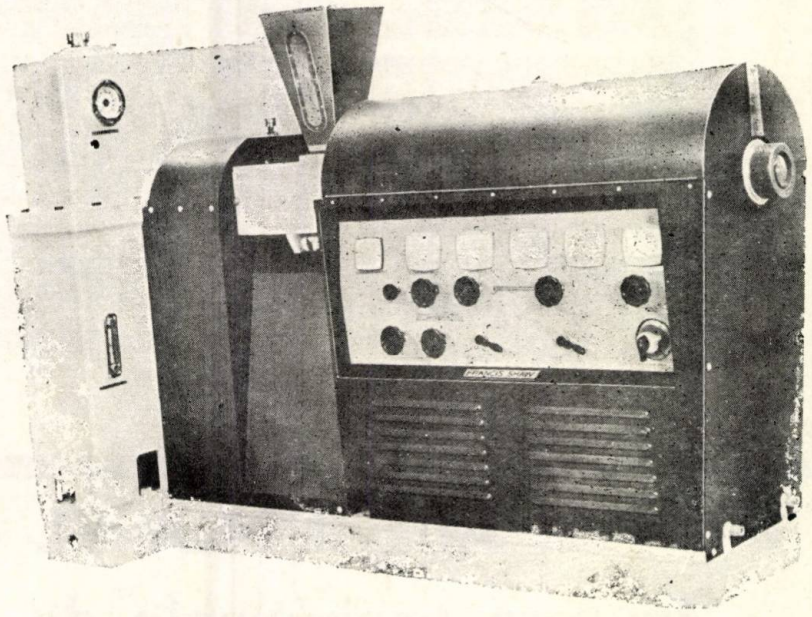
Trimiteţi acest bon completat la Direction Commerciale UGILOR, 5, rue du Général Foy, Paris 8, — FRANCE — tel. 292.31.00

PUBLICOM

LISTA REPREZENTANŢELOR ÎN STRĂINĂTATE 1972

CARST & WALKER PTY LTD. — Africa de Sud — 37 Von Brandis Street Johannesburg
BRENNTAG GmbH — Republica Federală a Germaniei — Reichspräsidentenstrasse 21/25 433 Mulheim/Ruhr
FRANCOLOR — Argentina — Libertad 1325 BUENOS AIRES
BROWN & DUREAU Ltd. — Australia — Kavanagh & Ireland Streets SOUTH MELBOURNE, 3205 Vic. 38—44 Mountain Street SYDNEY, 2000 N.S.W.
DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT — Austria — Am Neumarkt 10 — Postfach 30. 1037 WIEN
ETS V. MARCOUX — Belgia — 4/10, rue du Dobbelenberg 1130 BRUXELLES
SCANBRAS INDUSTRIAL e COMERCIAL S.A. — Brazilia — Rue Marquês de Itú, 70—10 Sao—Paulo
KEMITURA A/S — Danemarca — Römersgade 3 COPENHAGUE K
UGIMICA S.A. — Spania — Torre de Madrid Princesa, 1 — Planta 10 nr. 11 MADRID 8
KINGSLEY & KEITH (CHEMICALS) Ltd. — Anglia — Suffolk House George Street CROYDON, CR 9 3 QL
MANFRED GOTTESMANN — Israel — 22, Lilienblum Street TEL — AVIV
UGINE KUHLMANN CHIMICA/CAFFARO — ITALIA — Via Privata Vasto nr 1 — MILAN 20 121
CIA. FRANCOLOR MEXICANA — MEXIC — Calle San Andres Atoto 100 — Naucalpan de Juarez — Edo de Mexico — MEXICO
BROWN & DUREAU Ltd. — Noua Zeelandă — 14 Heather Street Parnell AUCKLAND 1
NEFRAN-CHEMIE N.V. — Olanda — NIJENBURG 75 Buitenveldert AMSTERDAM
A.F. GOUVELA Lda — Portugalia — Avenida Infante Santo 52—10 LISBONNE
AKTIEBOLAGET TREBEC — Suedia — Floragatan 2 S 102 45 STOCKHOLM 5
SUGRO S.A. — Elveţia — Sevogelstrasse 21 BALE
PABALK TICARET LIMITED SIRKETI — Turcia — Meşrutiyet Caddesi No. 99/1 Tarhan Han ISTANBUL
UGINE KUHLMANN OF AMERICA INC. — SUA — 745 Fifth Avenue NEW YORK, N.Y. 10 022
MARCEL LEVECQ — Iugoslavia — 18, rue Volney — Paris 2e FRANCE
E.G. RIGASEPE — GRECE — 32 Marni Street — ATHENES 102
OY SOKEMIA AB — FINLANDE — Mannerheimintie 9A HELSINKI 10

ESTE O MAȘINĂ DE ÎNALTĂ EFICIENȚĂ, DE MARE PRODUCTIVITATE ȘI UȘOR ADAPTABILĂ



EXTRUDERUL DE CAUCIUC CU ALIMENTARE RECE

FRANCISSHAW

Conceput pe baza standardelor metrice Extruderul Shaw are un tambur cu aerisire de 15:1 L/D prevăzut cu un dop de ventilație. Mecanismul de avans cu role și ambreiaj de alunecare, acceptă atît cauciucul natural, cît și cel sintetic, sub formă da benzi sau bucăți mari; sortimentul standard cuprinde mașini de 60, 90, 120 și 150 mm.

În laboratorul nostru se găsește o mașină de 90 mm, la dispoziția cumpărătorilor pentru demonstrații și apreciere.

Cereți relații detaliate despre mașina de tăiat Shaw, proiectată pentru transformarea plăcilor de caucuic în bucăți potrivite pentru a fi alimentate într-un extuder.

Îndelungata noastră experiență în proiectarea și fabricarea instalațiilor pentru industria de cauciuc și materiale plastice ne dă posibilitatea să proiectăm instalații complete, efectuînd montajul și punerea în funcțiune. Francis Shaw Service vă stă la dispoziție în orice țară.

VULCANIZAREA ÎN PAT FLUIDIZAT

Procesul de vulcanizare continuă — o metodă de vulcanizare continuă a unor pigmenți de cauciuc solid sau spongios de calitate superioară — are loc în Ballotini, (cu sfere mici de sticlă) care, cînd sînt fluidizate, posedă caracteristicile dezirabile ale unui lichid în fierbere ușoară, încălzind în mod simetric suprafața produsului extrudat. Particulele fluidizate sînt folosite datorită transferului lor de căldură ridicat; reglarea temperaturii în cadrul unei toleranțe de ± 2°C, este realizată prin folosirea unui dispozitiv de reglare cu mai multe puncte.

Mașina este fabricată pe baza unei licențe a firmei RAPRA.

Engineers to the rubber and plastic industries

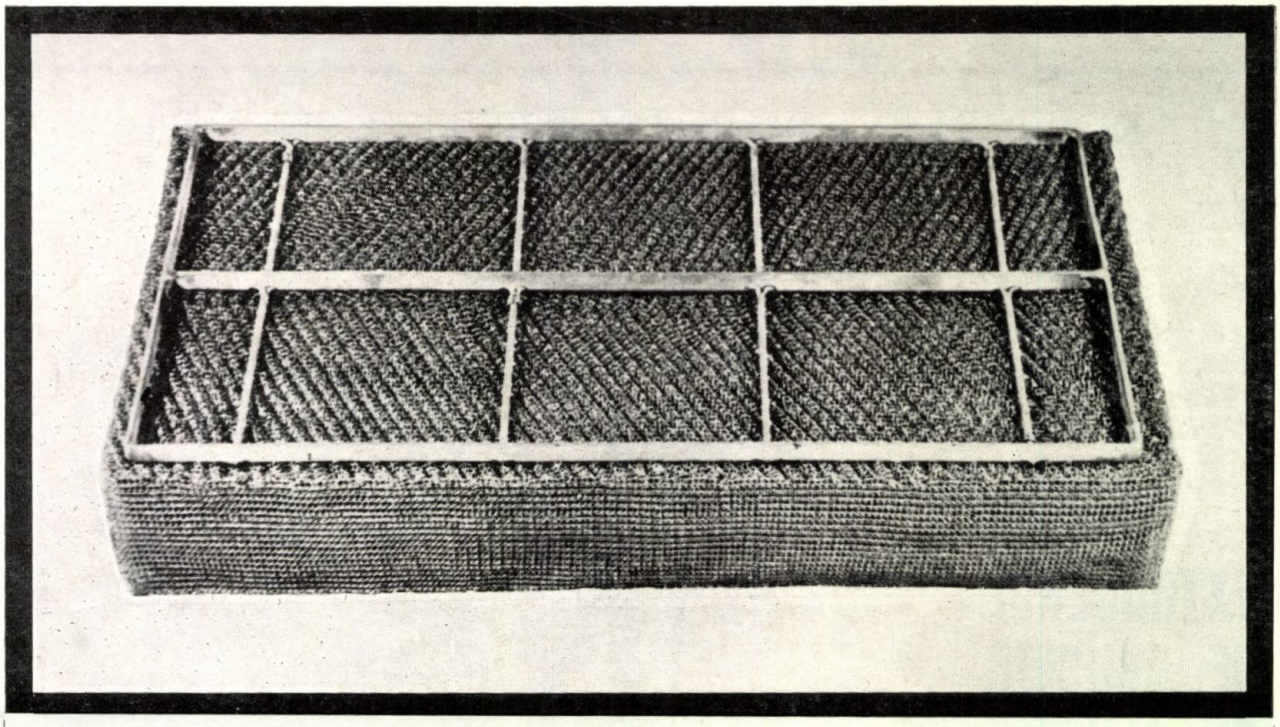
FRANCIS SHAW FRANCISSHAW

Francis Shaw & Co. Ltd.,

MAȘINI INDIVIDUALE, FABRICI ȘI INSTALAȚII COMPLETE PENTRU INDUSTRIILE DE CAUCIUC ȘI MATERIALE PLASTICE

Biroul de vînzări: Manchester, Anglia
Telegrame: Calender Manchester,
Tel.: 061.223 1313
(15 linii). Telex: 667 057
Birouri în Londra, Birmingham și Canada
Agenți și deținători de licență în lumea întreagă.

PUBLICOM



Aliajul MONEL 400
învinge problemele de coroziune din instalațiile de desalinizare

Asemănător cu cele mai multe instalații de desalinizare instalația de la Terneuzen, Olanda, se bazează pe principiul distilării cu detentă. Apa preîncălzită, bogată în sare, este adusă la fierbere într-o cameră de joasă presiune, condensatul fiind apoi răcit și colectat. Inevitabil, anumite elemente ale instalației întîlnesc în acest proces condiții grele de coroziune.
Pentru a face față acestora, se folosește în punctele cu viteză maximă de coroziune aliajul MONEL 400.
Un exemplu de utilizare a acestui aliaj sînt separatoarele de ceață care trebuie să reziste la fisurare prin coroziune de tensiune, la atacul picăturilor saline și să preîntîmpine coroziunea în puncte și fisuri generată de clorurile de sodiu, calciu și magneziu prezente.
Tijele vanelor-fluture și axele rotoarelor pompelor sînt puternic solicitate de viteza mare a apei de mare, care se manifestă prin eroziune și coroziune în cazul altor materiale, mai puțin eficiente decît aliajul MONEL 400.
Alte elemente sensibile, cum sînt piulițele și buloanele de prindere a carcaselor camerelor de distilare și a utilajelor de captare a distilatului, se confecționează, de asemenea, din aliaj MONEL 400.
Acest aliaj de nichel-cupru, cu un conținut de aproximativ 65% nichel, își păstrează bunele proprietăți mecanice pînă la 500°C. El rezistă la atacul multor acizi organici și anorganici, multor baze și săruri și, în consecință, se folosește pe scară largă în construcția de utilaje chimice, petrochimice și petroliere.
Acolo unde se cere o mare siguranță în exploatare, constructorii de utilaje preferă aliajul MONEL 400 — un aliaj din vasta gamă dezvoltată și fabricată de firma HENRY WIGGIN & COMPANY LIMITED, care vă stă cu plăcere la dispoziție cu informații complete, în limbile engleză, germană sau franceză, asupra aliajelor de nichel WIGGIN.

Rugăm a expedia prin poștă cuponul de mai jos sau, dacă preferați, să ne scrieți pe adresa indicată mai jos.

Rog a mi se pune la dispoziție informații suplimentare asupra *aliajului MONEL 400*

(Rugăm a completa cu majuscule)

Numele: .....

Profesia: .....

Numele întreprinderii: .....

Adresa: .....

Ne mai interesează și aliajele pentru: tratamente termice rezistențe, electrice

(Rugăm a sublinia R/CR/4)

WIGGIN și MONEL
reprezintă mărcile comerciale

PUBLICOM

EXPORTĂM:

Anvelope pentru camioane	Sarcina
11,00 — 20/16 PR — C	3 250 kg
9,00 — 20 R/260 — 508	1 850 kg
8,25 — 20 R/240 — 508	1 500 kg

Anvelope pentru autoturisme

6,50 — 16 C
6,70 — 185 — 15 R
6,00 — 13 R

Produsele noastre sînt de construcție convențională și radială și sînt confecționate din materii prime de calitate superioară corespunzătoare celor mai noi cerințe tehnice și tehnologice.

Parcurs maximal, profil modern, adecvat pentru toate drumurile și condițiile sezoniere, siguranță în frînare, durată mare în exploatare.

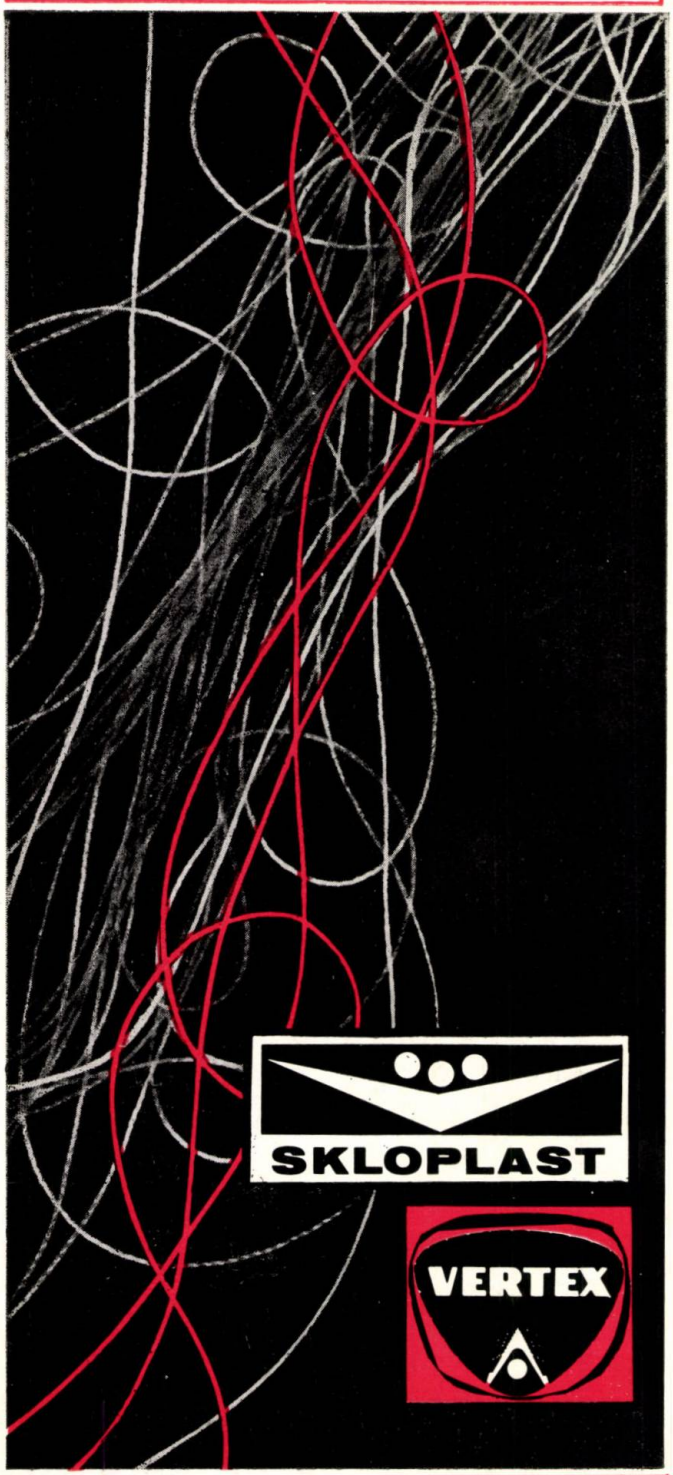
CHIMIMPORT

SOFIA, str. Ştefan Karadji 2
Telefon 88-38-11/15 — Telex — 22521, 22522.

B U L G A R I A

PUBLICOM

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ ●
UN MATERIAL AL PREZENTULUI
ȘI VIITORULUI



Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice:
— semitort de sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase de sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase de sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă — benzi de mătase din sticlă.

PRODUCĂTOR: VERTEX LITOMYŠL, SKLOPLAST, TRNAVA, CEHOSLOVACIA,
EXPORTATOR: GLASSEXPORT A.G.LIBEREC — CEHOSLOVACIA

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

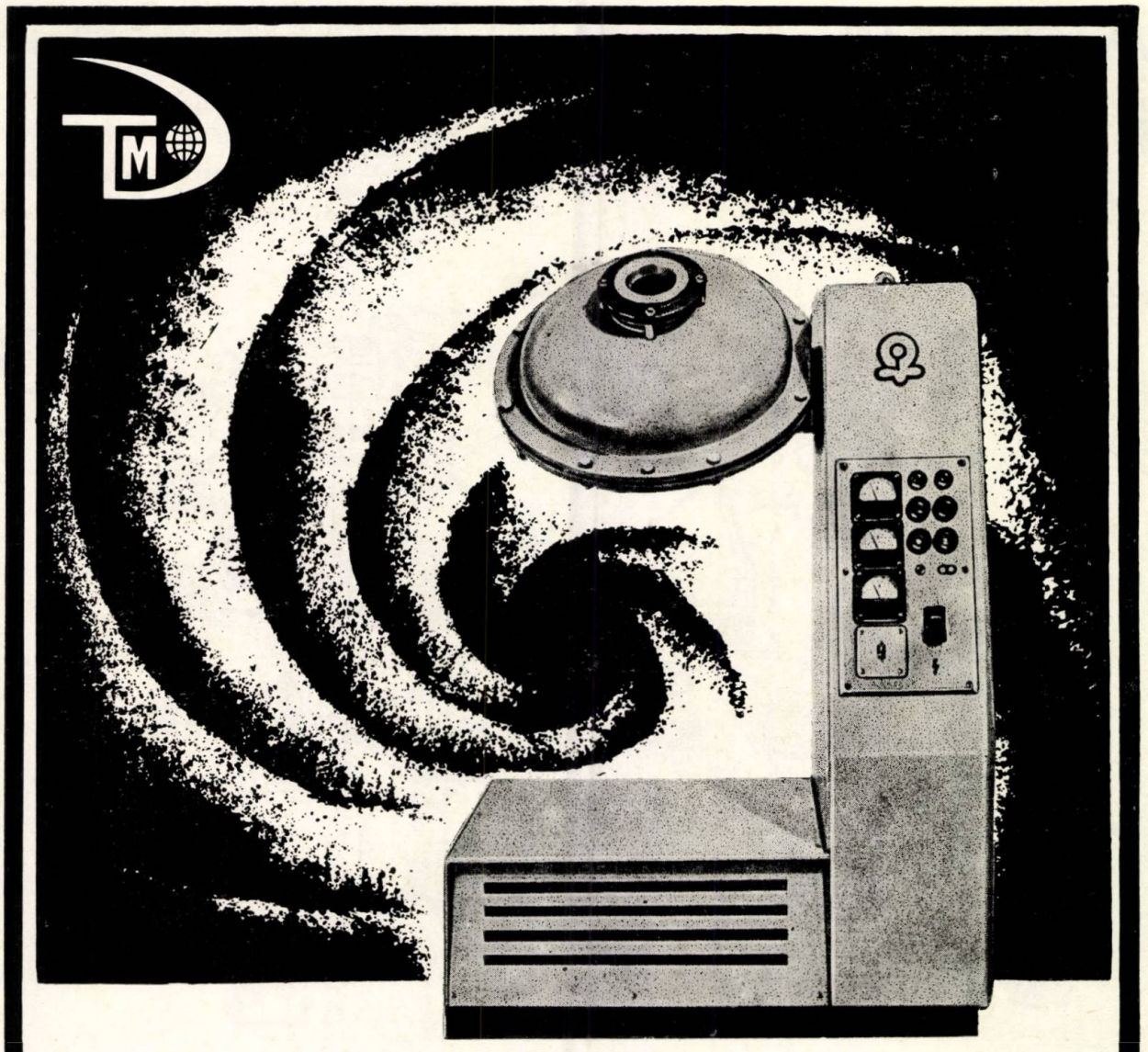
RÉCLAME

✧ *Moderne*

✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pleine évolution



VÎRTEJUL MAGNETIC AL APARATULUI VA-100

Sporește de zeci de ori eficiența malaxării dispersării, emulsionării, formării de suspensii, și a altor procese

APARATUL CU VÎRTEJ VA-100

— permite tratarea materialelor agresive sub înaltă presiune la temperaturi ridicate sau în vid
— se pot realiza foarte mari economii de energie electrică reactivi chimici suprafețe de producție
— utilizări în diferite domenii ale industriei:
chimice, petrochimice, de celuloză și hîrtie, de coloranți, lacuri etc.

TECHMASHEXPORT

EXPORTATOR:

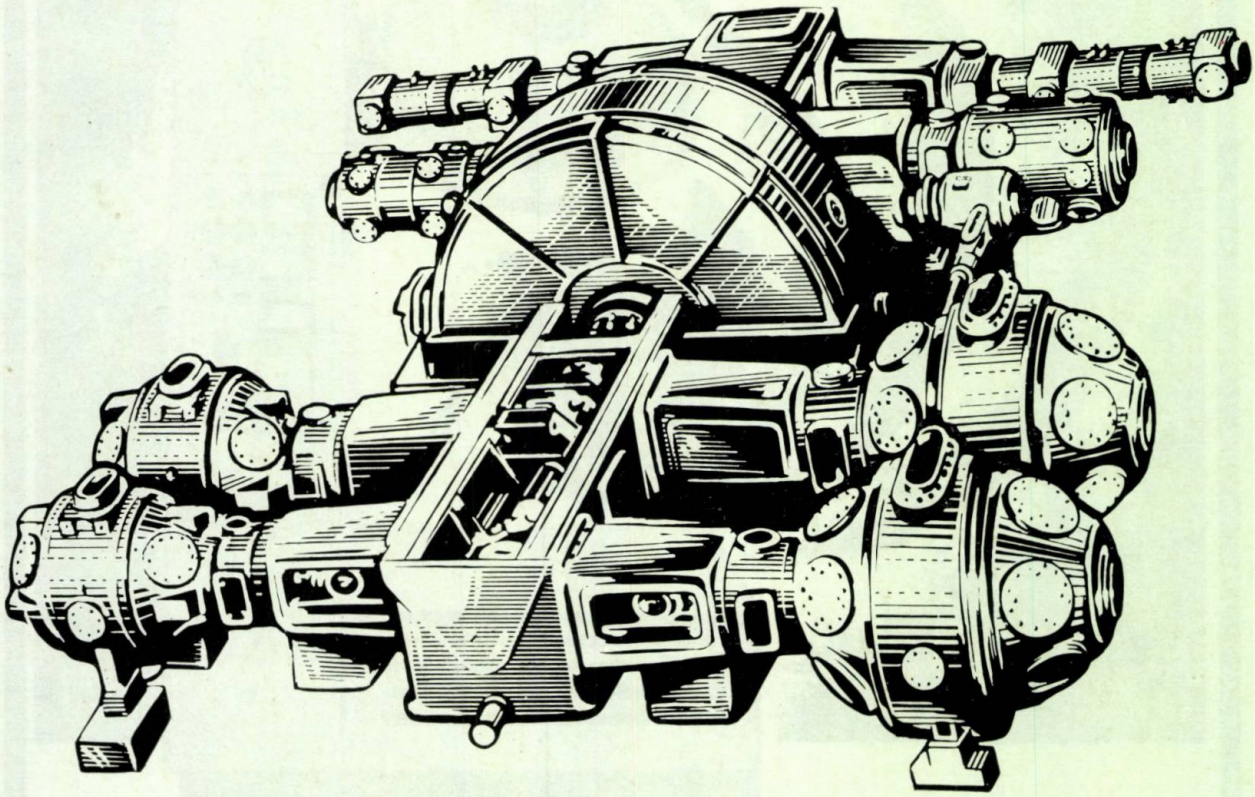
V/O «TECHMASHEXPORT» URSS, MOSCOVA, V-330

Str. Motfilmovskaia 35, Telex 256

PUBLICOM

Avantaje hotărîtoare!

- greutate mai mică cu 55% față de cea a compresoarelor de construcție verticală
- ocupă un spațiu mai mic cu 50%, față de compresoarele de construcție clasică
- cost redus de fabricație
- reglare automată a debitului
- dispune de instalații sigure de semnalizare și de protecție
- datorită echilibrării precise, asigură un mare randament
- accesibilitate din toate părțile



Compresoare cu pistoane, cu mișcare în sens contrar

cu 2, 4, 6 și 8 cilindri, pentru randament pînă la 40 000 m^3/h și presiuni înalte pînă la 400 kgf/cm^2

PRODUCĂTOR:

ČKD PRAHA

UZINA KOMPRESORY

EXPORTATOR:

pragoinvest

POSTSCHLIESSFACH 890
PRAGA 9, CEHOSLOVACIA

COSTACURTA

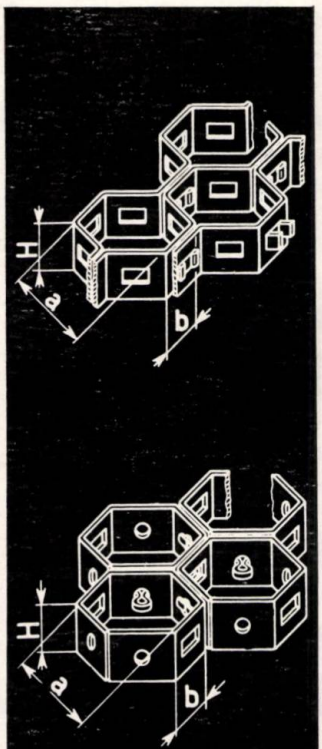
PENTRU
INDUSTRIA PETROLULUI
ŞI
INDUSTRIA PETROCHIMICĂ

VICO-Tex ®

(Separatoare de ceaţă/separatoare de picături)

Preîntîmpină antrenarea lichidelor în toate procesele gaz-lichid.

Materiale: Oţel antiacid 410, 430, Oţel antiacid 304, 321, 347 Nichel, Metal-monel® Inconel,® Incoloy® 625 şi 825, Carpenter® 20, Titan pur, Hastelloy® B şi C, Teflon FEP® monofilamentar Polietilenă monofilamentară, Polipropilenă monofilamentară, Saran® monofilamentar, Oţel antiacid şi fibră de sticlă, Oţel antiacid şi polipropilenă multifilamentară.



VICO-Still ®

(celule hexagonale)

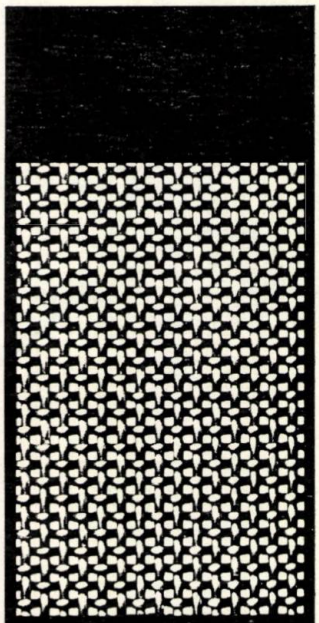
Fixează şi armează căptuşelile de injecţie sau căptuşelile de turnare monolitice.

*

INDUSTRIA
METALURGICĂ

VIRGILIO COSTACURTA
S.A.S.

20161 MILANO (Italy)
Via Grazioli, 30
Tel. 6455741 (4 lines)
Telex 33305 VICO MILANO



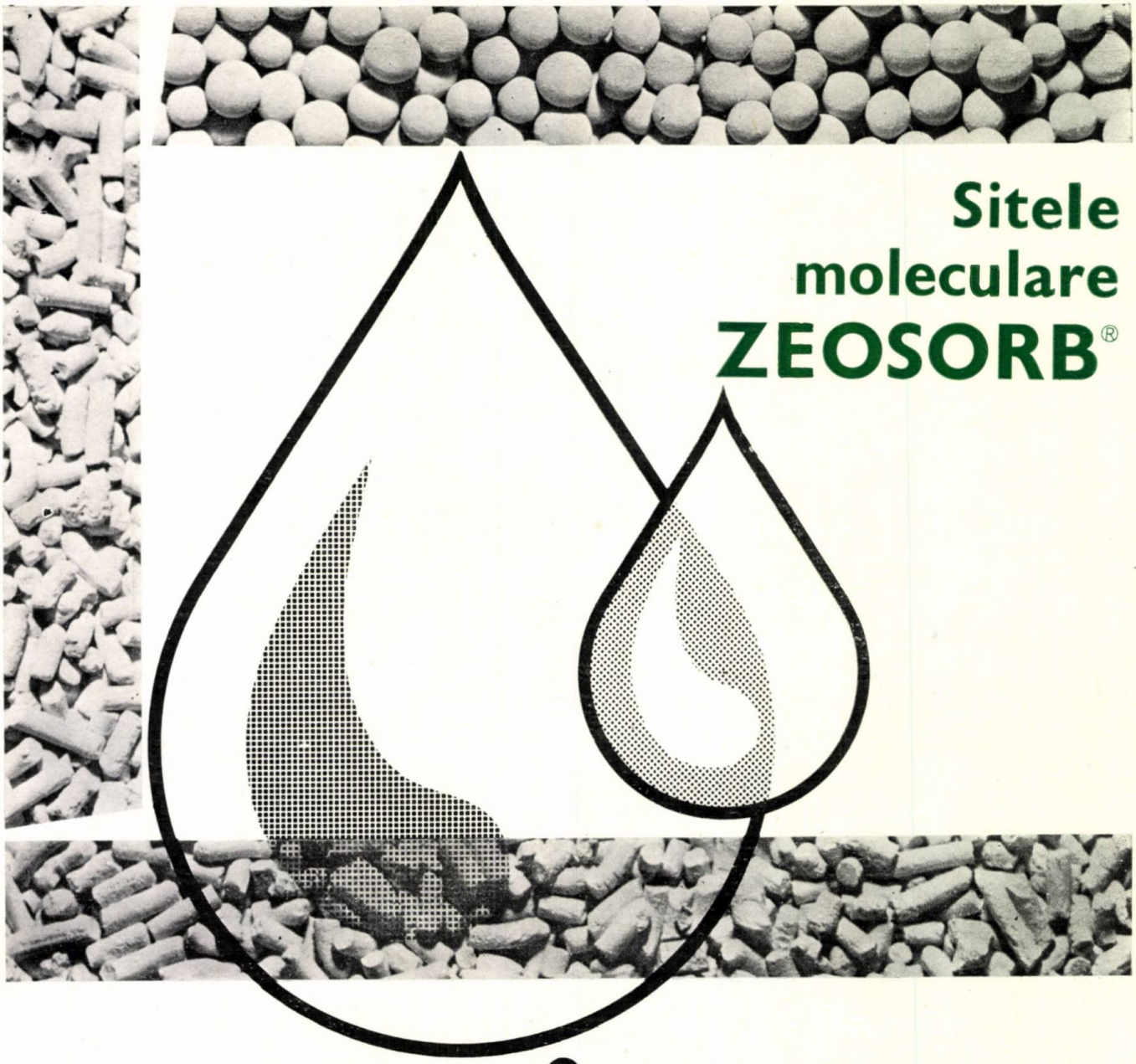
ŢESĂTURI METALICE

Tesături metalice şi repere din împletituri de sîrmă pentru industrie

VICO-Rel ®

PLASE METALICE
SUDATE ELECTRIC

PUBLICOM



Sitele moleculare ZEOSORB®

- pentru uscarea maximă a gazelor și lichidelor
- pentru epurarea selectivă a gazelor și lichidelor
- pentru separarea CO_2 în faza gazoasă și lichidă
- pentru procese catalitice
- pentru indicarea gradului de umiditate

Sitele moleculare prezintă capacitate superioară și în cazul unor presiuni parțiale minime.

Tipul de site ZEOSORB Y a fost premiat la tîrgul de la Leipzig, cu medalia de aur

La cerere punem la dispoziție prospecte

Informații cu privire la export se pot obține prin:

CHEMIE — EXPORT — IMPORT
R D G, 1055, Berlin, Storkower Str. 133
Telex 011 2171

BITTERFELD

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

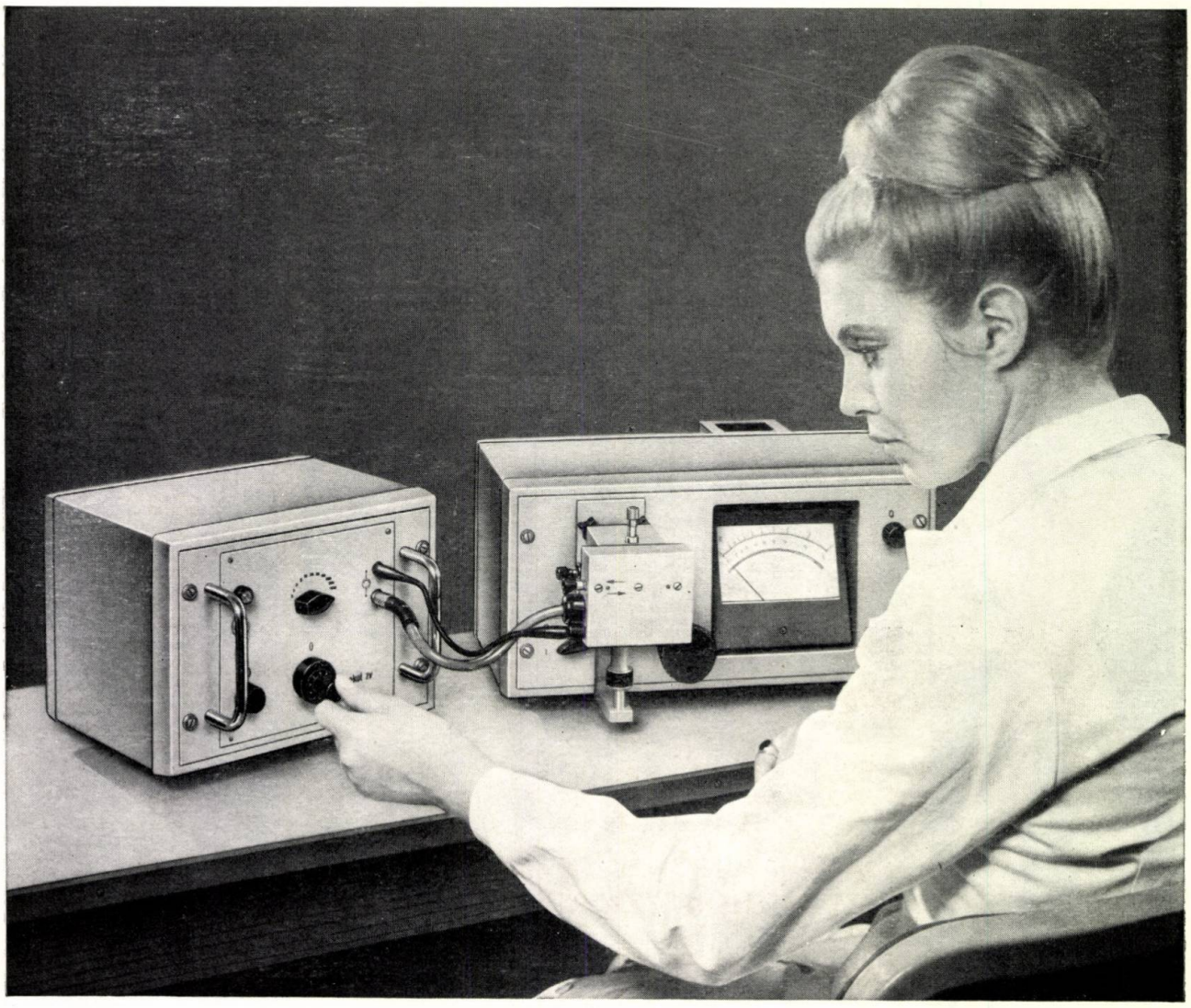
PUBLICOM

Techsnabexport

OFICIUL UNIONAL DE EXPORT-IMPORT
„TEHSNABEXPORT" PROPUNE

pentru automatizarea complexă a proceselor în industria chimică, petrolieră, metalurgică, minieră, alimentară şi altele. Densiometre radioizotopice, nivelmetre şi alte aparate pentru măsurarea automată continuă fără contacte; semnalizatoare pentru semnalizarea atingerii mărimilor limită admisibile, dozarea automată şi reglarea nivelelor produselor lichide, incluzînd cele explozive; a soluţiilor, suspensiilor, care se transportă prin conducte şi aparate tehnologice şi rezervoare şi, de asemenea, pentru materiale solide sau granulate în rezervoare închise.

Vă rugăm să vă adresaţi la V/K „TEHSNABEXPORT", U.R.S.S., Moscova G-200.
Telefon: 244—32—85 Telex: 7239.



Măsuri rapide—Rezultate sigure cu Spectrocolorimetrul nostru SPEKOL

Simplu cu deservire comodă. Pentru analize de rutină în laboratoare clinice, chimice și altele. Lărgirea domeniului de aplicare prin dispozitivele auxiliare pentru măsurări de turbidimetrie, fluorescență și remisie, precum și pentru titrări cu determinarea fotometrică a punctului de virare. Livrabil și cu anexa pentru măsurarea extincției cu cuve cu lungimea drumului optic pînă la 5 cm, cu posibilități de măsurare de drumuri optice pînă la 60 cm prin extensia scalei cu ajutorul amplificatorului suplimentar corelat cu suportul de filtre și diafragma iris.

CARL ZEISS JENA

VEB Carl Zeiss JENA
Deutsche Demokratische Republik

La Tîrgul Internațional de la București
în pavilionul RDG

BULEX

EXPORTĂM

Cauciuc sintetic Bulex și Bulex M--27 cu destinație multilaterală care se utilizează pe scară largă în industria cauciucurilor auto, în industria produselor de cauciuc, industria de încălțăminte, a cablurilor electrice, a benzilor de transportor a tuburilor, precum și în alte ramuri industriale.

Pentru informații detaliate și stabilirea termenelor de livrare, rugăm să vă adresați:

CHIMIMPORT

BULGARIA

Sofia, str. Ștefan Caradji 2
Telefon —88—38—11/15

Telegrame — Himimport
Telex — 22521, 22522

PUBLICOM

WOFATIT schimbători de ioni din rășini sintetice

Wofatite
pentru procedeul pat stratificat

Wofatit KPS — DS
cationit puternic acid

Wofatit CA 20 DS
cationit slab acid

Wofatit SBK — DS
anionit puternic alcalin, tip II

Wofatit AD 41 DS
anionit slab alcalin

Prin aplicarea tehnologiei patului stratificat, crește randamentul și disponibilitatea, scade costul instalațiilor și al substanțelor chimice de regenerare, se reduce necesarul de spațiu și se micșorează volumul de apă reziduală în instalația de preparare a apei.

La cerere trimitem material informativ

Informații privind exportul:

CHEMIE — EXPORT — IMPORT

R.D.G. — 1055 Berlin, Storkower Str. 133

Telex: 011 2171

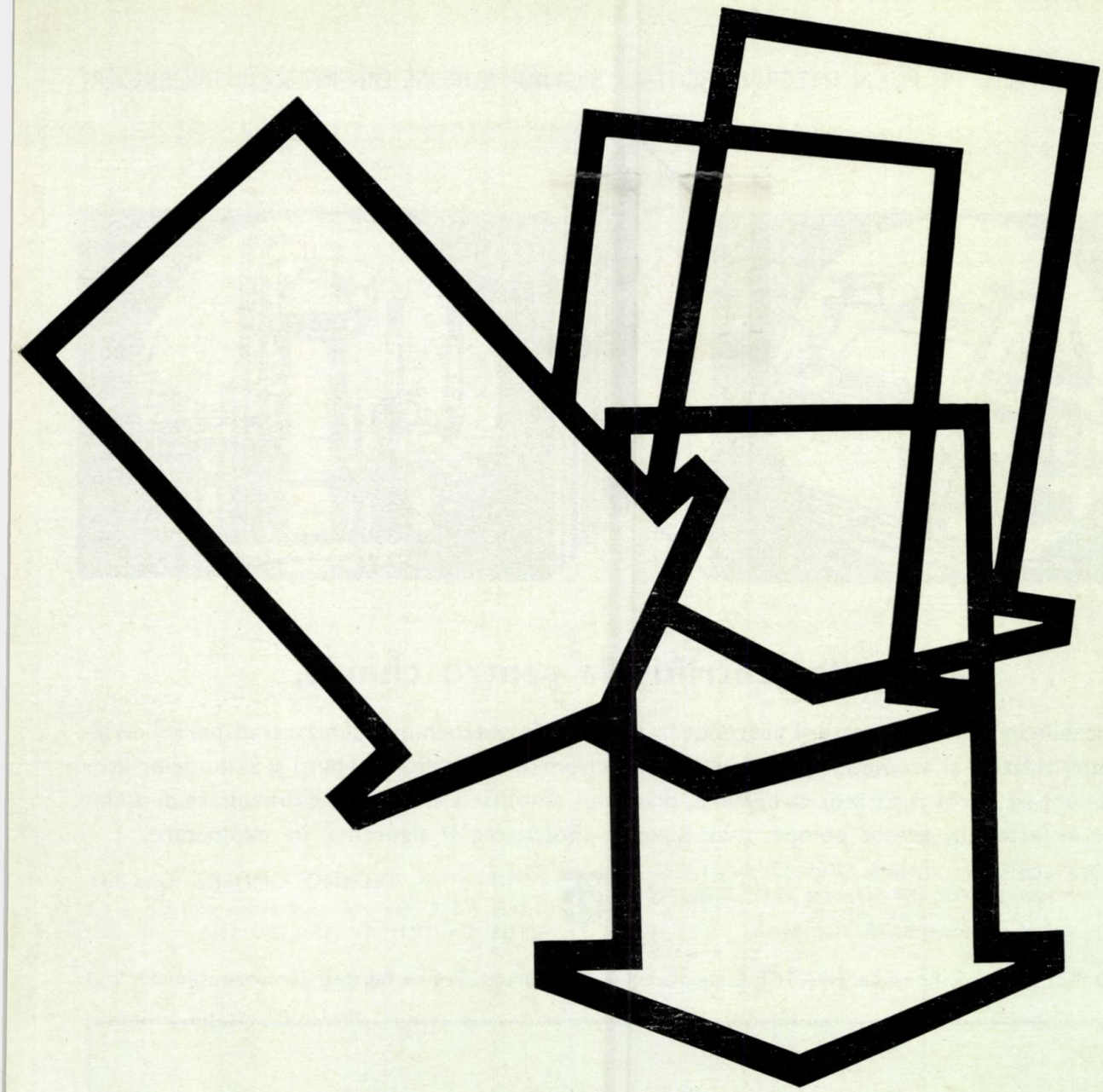
Republica Democrată Germană

BITTERFELD

VEB Chemiekombinat bitterfeld

Republica Democrată Germană

PUBLICOM



Polyole

KOMBINAT
VEB CHEMISCHE WERKE BUNA
DDR · 4212 SCHKOPAU

Vă invităm să ne vizitați standurile la Tîrgul de la Leipzig

Informații suplimentare se pot obține prin :

ISCE CHIMIMPORT
București — România
Bd. Republicii nr. 10

POLIOLI DIN SCHKOPAU

1,3 butilen-glicoli, hexantiol tehnic

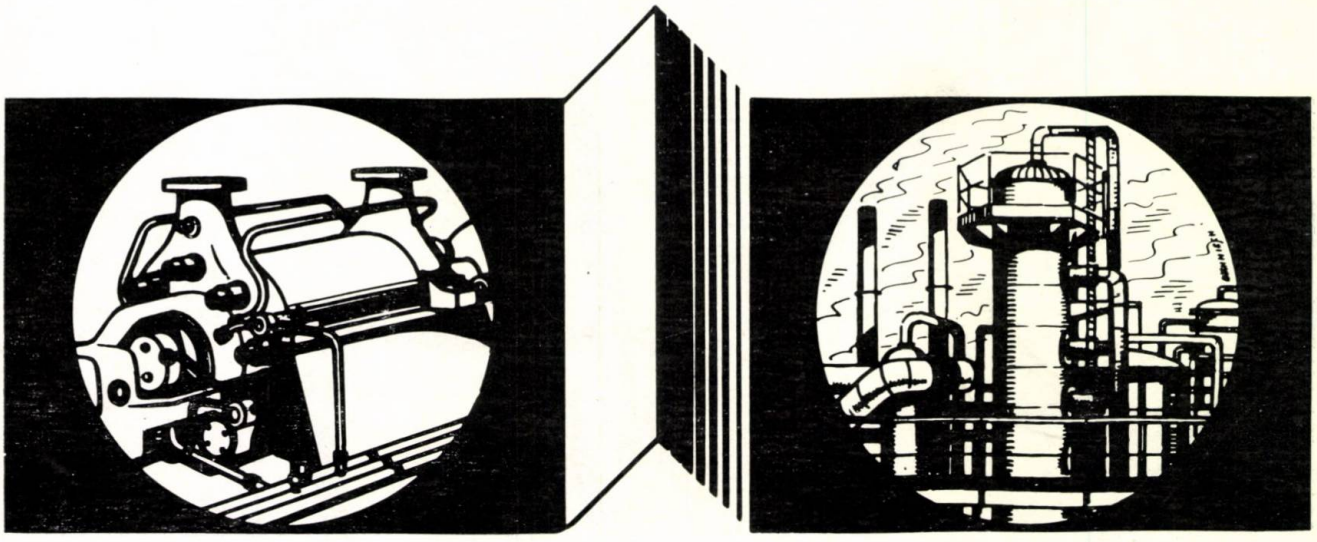
Componente eficace de esterificare pentru prepararea de rășini alchidice, rășini poliesterice nesaturate, poliuretani.

Netransformați chimic, acești polioli servesc ca suport de substanțe active și regulatori ai viscozității pentru insecticide și produse chimico-tehnice.

Poliolii pot fi folosiți și ca substanță cu acțiune higroscopică și solvenți intermediari.

PUBLICOM

EXPERIMENTATE PE PLAN INTERNAȚIONAL SIGURE, SUPUSE DIFERITELOR ÎNCERCĂRI



Pompele centrifugale pentru chimie,

sînt aplicabile în diferite procese și procedee în chimie și în petrochimie pentru transportul de hidrocarburi alifatice și aromatice pînă la 400°C, transportul uleiurilor fierbinți și al fluidelor ușor gazificabile și cu miros supărător ca benzina, propanul, amoniac ș.a. Folosite cu rezultate deosebit de bune în instalații, aceste pompe și-au dovedit eficacitatea și siguranța în exploatare.

VEB KOMBINAT PUMPEN UND VERDICHTER
Stammbetrieb VEB Pumpenwerke Halle DDR — 402
Halle/Saale — Turmstrasse 94—96
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

EXPORTATOR: TECHNOCOMMERZ G.m.b.H.
D.D.R. — 108 Berlin-Jonnes-DieckmanuStrasse 4 — 6
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Ambasada R.D.G. în R.S. România, HPA TKB TechnoCommerz, București, Drumu Taberei, Compozitorilor 30, Sc. 1

ABONAȚI-VĂ

PENTRU ANUL 1973

LA

REVISTA DE CHIMIE LEI 160 (apariție lunară)

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE, București, Calea Plevnei nr. 139, Sectorul VII, telefon 49.22.60 în contul de virament nr. 640.301.14, Banca Națională a Republicii Socialiste România, Filiala Sectorului I.
Costul unui abonament anual individual pentru cadrele tehnice, didactice, studenți etc. lei 30.

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE
BORZEȘTI

Pune la dispoziția firmelor interesate

MONOMETILAMINA

DIETILAMINA

TRIETILAMINA

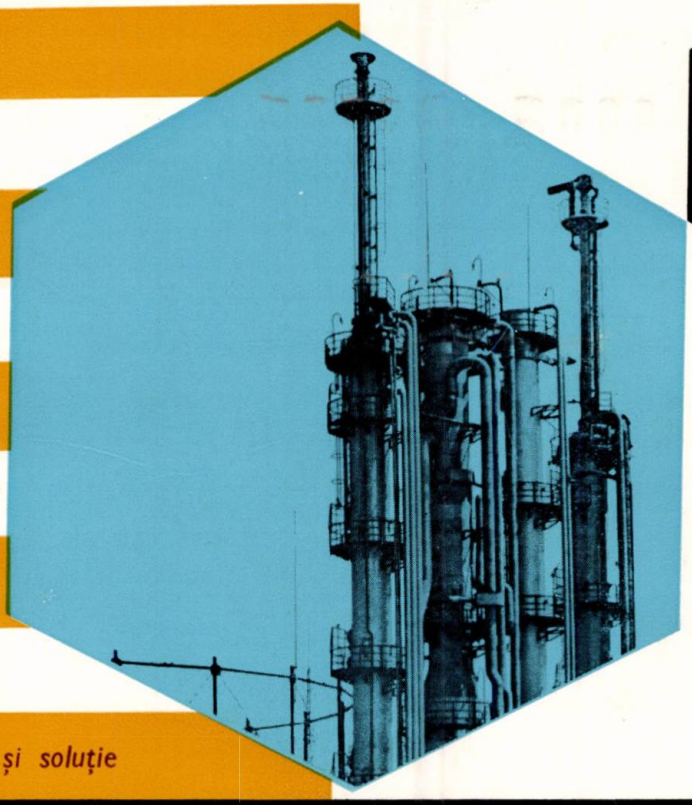
IZOPROPILAMINA

MONOMETILAMINA

DIMETILAMINA

TRIMETILAMINA

sub formă anhidră și soluție



ALCHILAMINE

Cererile dvs. de ofertă ca și orice detalii necesare informării dvs., vă rugăm a le adresa reprezentanților noștri pentru străinătate, din :

ROMÂNIA : « CHIMIMPORT » — Întreprindere de Stat pentru Comerțul Exterior — București — 10, Bd. Republicii — Telefon 16.45.80, Telex : 184—185

ANGLIA : ARCODE Ltd. — London E.C. 3 Plantation House — Mincing Lane Telefon — 01 — 62370774 Telegrama — Tenchim London E.c. 3 Telex — 883476

FRANȚA : DECOFRA — 22 Rue d'Agnesseau Paris 8e Telex — 28598 Decochim Telefon — 2652627 — 2652720

ITALIA : ROMITAL S.r.l. — 20032 CORMANO— MILANO Via Dei Giovi, 6 Telex — 31451 Telefon — 9295221 — 9295331

R. F. a GERMANIEI : CONTI — CHEMIE — G.m.b.H. Zürich Haus am Opernaplatz Frankfurt/Main Telex — 414846 Telefon 723454

precum și tuturor secțiunilor economice ale ambasadei ROMANIEI din țara dvs. sau direct la G.I.P. BORZEȘTI-DIRECȚIA COMERCIALĂ

cu utilizări în cele mai diverse domenii

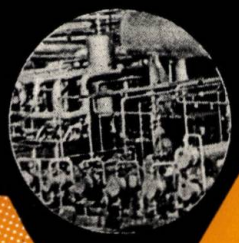
- fabricarea insecticidelor și insectofungicidelor (Sevin, Vapam, Macarbam, Ziram, Tiram, Monouram, Schradon, Dimefox, Simazin etc).
- fabricarea solvenților (N-metil — 2 — pirolidonă, mono- și dimetilformamidă, dimetilacetilamidă etc.);
- intermediari la fabricarea medicamentelor (Meperidonă, analgezice, fabricarea cofeinei, clorură de colină etc.);
- fabricarea detergenților anionici și schimbătorilor de ioni;
- agenți emulgatori;
- fabricarea coloranților (intermediari de alizarină, acid « METIL G »);
- polimeri și catalizatori de polimerizare, fibre chimice etc.;
- substanțe fotografice;
- acceleratori de vulcanizare din seria ditiocarbamaților;
- fabricarea sărurilor de amoniu cuaternare;
- inhibitori de coroziune etc.;

Transportul se execută atît cu cisternele vînzătorului, cît și cu mijloacele de transport puse la dispoziție de către cumpărător.

BORZESTI

Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej — Jud. Bacău — Romania
Telex 021518 • Telefon 1400; 1401

chimimport



CITONS EN PARTICULIER

SUBSTANCES INORGANIQUES

CARBURE DE CALCIUM
BICARBONATE DE SOUDE
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
GEL DE SILICE
BICHROMATE DE SOUDE
CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE
SULFATE D'ALUMINIUM
OXYDE DE MAGNESIUM
CARBONATE DE MAGNESIUM
CHLORE LIQUÉFIÉ

SOLVANTS ET INTERMÉDIAIRES ORGANIQUES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYLE-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLORÉTHYLÉNE
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
TRICHLORETHYLÈNE
CHLORURE DE METHYLÈNE
PHÉNOL
ANHYDRIDE PHTALIQUE
ANHYDRIDE MALÉIQUE

1972 NOV 1 1

CHIMIMPORT
BUCAREST
ROUMANIE

exporte une gamme etendue de produits chimiques de base et intermediaires

CAOUTCHOUC SYNTHETIQUE

Caoutchouc Butadiène-Styrène
Types: 1500, 1502, 1712

MATIÈRES PLASTIQUES

CHLORURE DE POLYVINYLE
(Diverse types de suspension et d'émulsion)
POLYETHYLÈNE DE HAUTE PRESSION
POLYSTYRÈNE (types d'usage général et antichoc)

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUES.
ACIDE OXALIQUE

ALKYLAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
TRIÉTHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE

NOIR DE CARBONE

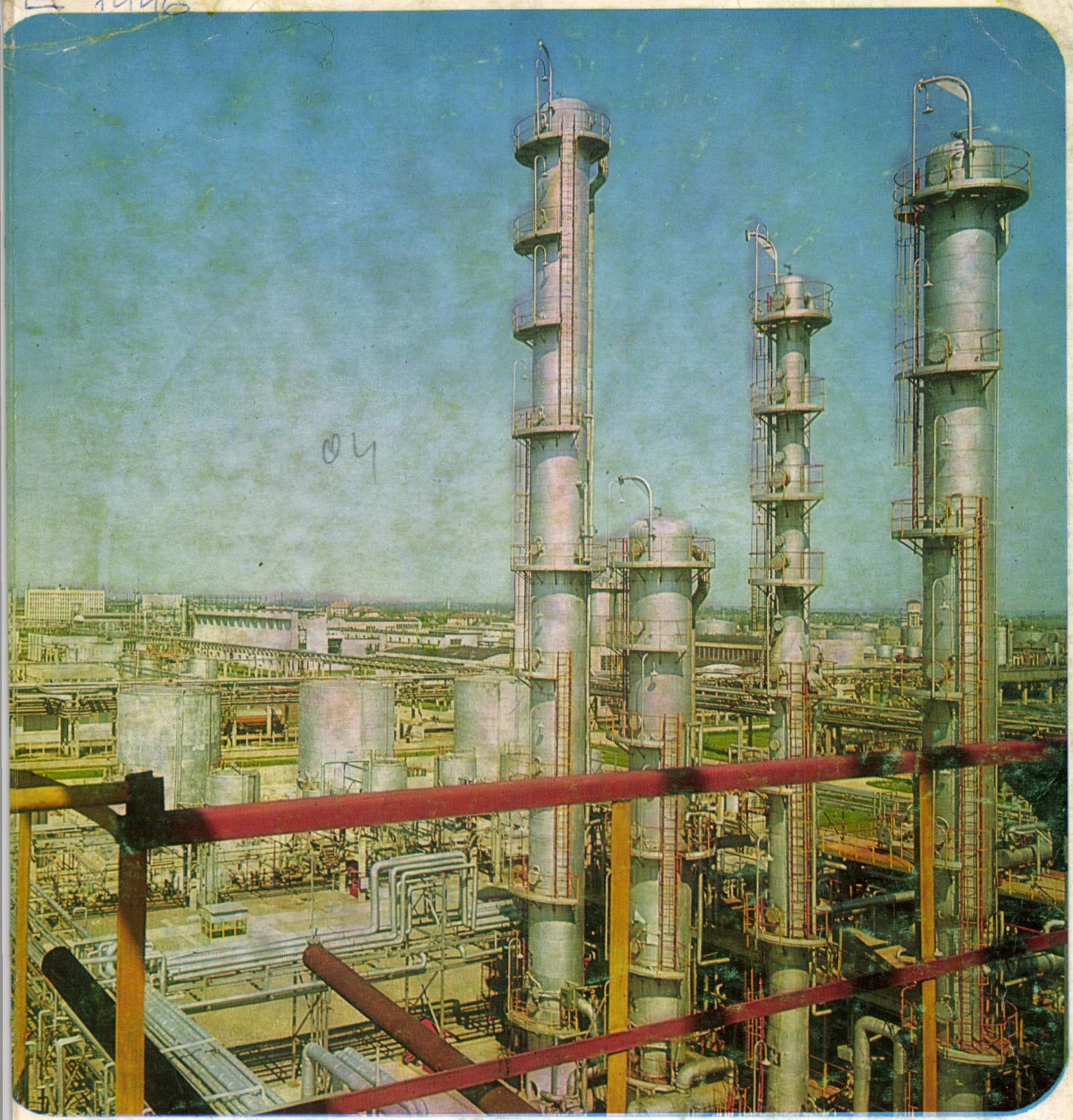
Types:

CARBOMET S (MPC)
CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300 (SRF-1)
REBONEX-I (ISAF)
REBONEX-IH (ISAF-HS)
REBONEX-H (HAF)
REBONEX-HS (HAF-HS)

Nous vous prions
de nous adresser
des demandes
aussi pour d'autres
produits chimiques

CHIMIMPORT
BUCAREST ROUMANIE
10 Bd. Republicii, boîte postale 525
Téléphone: 16.06.36
Telex: 011—184 et 011—185
Télégrammes:
CHIMIMPORT BUCAREST

E 1446



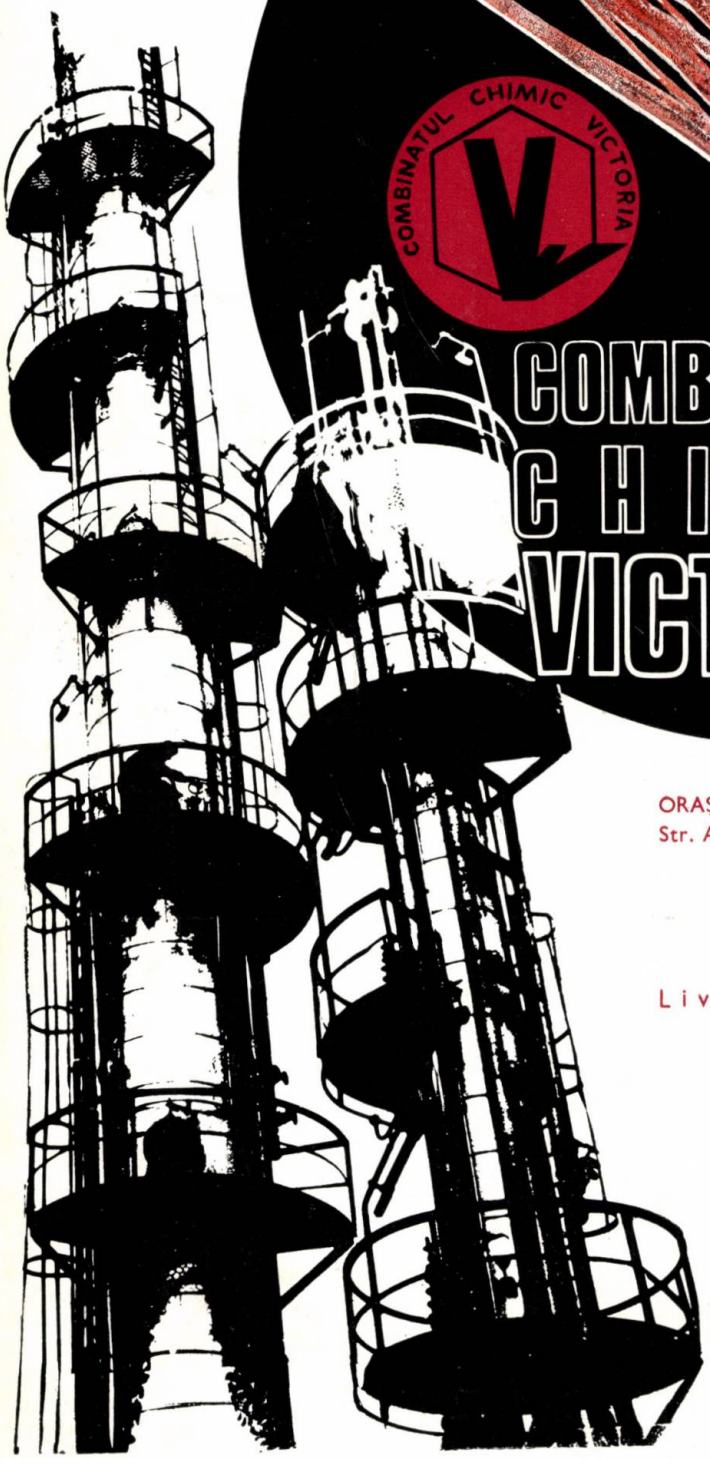
REVISTA DE CHIMIE

OCTOMBRIE 1972
Vol. 23 p. 581—644
BUCUREŞTI
ROMÂNIA

10

SUPLIMENT CHIMIA ANALITICĂ Nr. 3, 1972 (ANEXĂ)

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI



COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

ORAȘUL VICTORIA — JUD. BRAȘOV
Str. Aleea Uzinei nr. 8 tel. interurban 3

Livrează:

- Amoniac
- Acid azotic 98% și 53%
- Sulfat și hidrat de hidrazină
- Bicarbonat de amoniu tehnic
- Bicarbonat de amoniu alimentar
- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (oleum)
- Acid sulfuric pentru acumulatori
- Sulfit de sodiu tehnic anhidru și cristalizat
- Sulfit de sodiu cristalizat pentru uz fotografic
- Metanol de sinteză
- Formaldehidă tehnică
- Paraformaldehidă
- Hexametilentetramină tehnică
- Hexametilentetramină farmaceutică
- Adezivi ureoformaldehidici pentru industria lemnului (Urelit P, C. R)
- Rășini ureoformaldehidice pentru impîsliturі de sticlă (Urelit I.S.)
- Rășini ureoformaldehidice pentru apreturi textile (Viopret T.R.)
- Rășini furanice pentru miezuri de turnare
- Schimbători de ioni:
- Vionit CS-3 — cationit puternic acid
- Vionit CC-1 — cationit slab acid.
- Vionit AT-1 — anionit puternic bazic
- Vionit AS-1 — anionit mediu bazic
- Nitroceluloze:
  - N.C. umectată cu etanol (E 510, E. 620, E. 730, E. 950, E. 1140)
  - N.C. plastifiată pentru lacuri
  - N.C. pigmentată: albă, galbenă, albastră, verde, roșie și neagră
  - N.C. pentru celuloid
  - N.C. pentru explozivi minieri

Nr. 10
OCTOMBRIE
VOL. 23
1 9 7 2

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

M. FLORESCU 581—583 Statistica matematică în analiza dezvoltării industriei chimice

* * * 584—585 Conferința mondială de viitorologie

* * * 586—587 Noi realizări în vederea înfăptuirii cincinalului în patru ani și jumătate

I. V. NICOLESCU și O. ȘERBAN 589—593 Natura centrilor activi care intervin în reacția de disproporționare catalitică a olefinelor

I. BRAȘOVEANU și I. VARTOLOMEI 594—595 Distribuția după dimensiune a cristalitelor și activitatea catalitică pentru catalizatorii de conversia oxidului de carbon

I. GH. CONSTANTINESCU și I. CONSTANTINESCU 596—598 Îngrășăminte cu sulf

C. FIROIU și T. VIȘAN 599—602 Fosfatarea la rece a unor oțeluri ușor aliate

I. GALASIU 603—610 Efectul anodic la fabricarea aluminiului

R. IATAN 611—616 Cu privire la probabilitatea de trecere a granulelor prin ochiurile pătrate ale sitelor din țesătură

L. BADEA 617—620 Modelarea matematică a bilanțurilor de materiale cu ajutorul teoriei recirculației

M. MUNTEANU 621—627 Controlul cernerii pe sitele vibratoare prin evaluarea indicelui segregației

S. A. HEIDER 629—632 Incinte de protecție pentru procese cu caracter aleatoriu

CRONICĂ

588,628

PROGRESE ÎN CHIMIE

634

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

638

DOCUMENTARE

645

Supliment chimia analitică nr. 3, 1972 (Anexă)

CHIMIMPORT

Our range of export-products includes:

INORGANIC SUBSTANCES

CALCIUM CARBIDE
SODIUM BICARBONATE
CALCIUM CHLORIDE
LIME CHLORIDE
SILICA GEL
SODIUM DICHROMATE

ALUMINIUM CHLORIDE (ANHYDROUS)
ALUMINIUM SULPHATE
MAGNESIUM OXIDE
MAGNESIUM CARBONATE
CHLORINE, LIQUID

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYL-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLOROETHYLENE
CARBON TETRACHLORIDE

TRICHLOROETHYLENE
METHYLENE CHLORIDE
PHENOL
PHTHALIC ANHYDRIDE
MALEIC ANHYDRIDE

SYNTHETIC RUBBER:

Types: 1500, 1502, 1712

BUTADIENE – STYRENE – RUBBER

PLASTICS:

POLYVINYL CHLORIDE (suspension and emulsion types). POLYETHYLENE BEADS (high pressure types). POLYESTYRENE BEADS (standard and impact types)

ORGANIC ACIDS: FORMIC ACID – OXALIC ACID

ALKYL AMINES

MONOMETHYLAMINE
DIMETHYLAMINE
TRIMETHYLAMINE
MONOETHYLAMINE

DIETHYLAMINE
TRIETHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE

CARBON BLACKS: Types: CARBOMET S (MPC) ● CARBO-

DIS 50 (FEF) ● FURNAL R 300 (SRF-I) ● REBONEX-I (ISAF) ● REBONEX-IH (ISAF-HS) ● REBONEX-H (HAF) ● REBONEX-HS (HAF-HS)

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT
BUCHAREST
ROMANIA
Bd. Republicii 10
P.O. Box 525
Cable: CHIMIMPORT
BUCHAREST
Telex; 011-184 and 011-18
Tel.: 16.06.36.

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CONTENTS

M. FLORESCU

The Mathematical Statistics in the Development Analysis of the Chemical Industry 581

* * *

The Third World Future Conference 584

I. V. NICOLESCU, O. ŞERBAN

The Nature of the Active Centers Intervening in the Catalytical Disproportioning Reaction of Olefines..... 589

I. BRAŞOVEANU, I. VARTOLOMEI

The Distribution According to the Size of Cristallites and the Catalytical Activity for Carbon Oxide Conversion Catalysts 594

I. GH. CONSTANTINESCU, I. CONSTANTINESCU

Sulphur Fertilizers 596

C. FIROIU, T. VIŞAN

The Cold Phosphating of Some Low-Alloyed Steels 599

I. GALASIU

The Anodic Effect in Aluminium Production 603

R. IATAN

Concerning the Granule Passing Probability Through the Square Mesh of Tissue Sieves 611

L. BADEA

The Mathematical Modelling of the Material Balances by Means of the Recycling Theory 617

M. MUNTEANU

Checking the Sifting Through Vibrating Sieves by Estimating the Segregation Index 621

S. A. HEIDER

Protection Precincts for Processes with Aleatory Character 629

I. V. Nicolescu, O. Şerban: **The Nature of the Active Centers Intervening in the Catalytical Disproportioning Reaction of Olefines**

The disproportioning reaction of propene in the presence of the cracking catalyst $Al_2O_3 - SiO_2$ has been studied.
In the light of the data obtained it is considered that the activity of the catalysts for the disproportioning reaction is determined both by the centers with acceptor – donnor electron properties and by the protonic acid centers.
The concentration and equivalence ratio between these centers determines the catalyst conversion and selectivity.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 589
D.C. 547.313.3:665.644.2

I. Braşoveanu, I. Vartolomei: **The Distribution According to the Size of Cristallites and the Catalytical Activity for Carbon Oxide Conversion Catalysts**

The aim of the present paper is to emphasize the influence of the distribution according to the size of cristallites on the activity of the catalysts for carbon oxide conversion. The Fourier analysis of the diffraction profile of the maximum (533) of the magnetite has been made for this purpose. In order to determine the distribution curve, the second derivate of the real part of the Fourier transform of the profile observed has been calculated for two catalyst samples prepared by different ways and behaving differently in the activity tests.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 594
D.C. 661.993:66.097.3

I. Gh. Constantinescu, I. Constantinescu: **Sulphur Fertilizers**

The aim of the authors was to analyse the most adequate sulphur administration forms in order to maintain the balance of this element in the soil.
Some complex fertilizers – N.P.K.S. – with low solubility and in suspension have been obtained in this connection.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 596
D.C. 631.811.7

C. Firoiu, T. Vişan: **The Cold Phosphating of Some Low-Alloyed Steels**

Different solutions based on zinc phosphate have been studied in order to establish the optimum conditions for the cold phosphating of some low-alloyed steels. It has been established that for a given concentration of zinc ions, the corrosion resistance and the phosphate layer formation speed are determined by the nature and concentration of the accelerating substances as well as by the *p*H of the solutions. For a *p*H comprised between 2.5 and 4, it has been found that the best results in decreasing order were obtained from the following accelerators: $Zn(NO_3)_2$, NH_4NO_3, $NaNO_3$, $NaNO_2$.
The results obtained in the laboratory have been confirmed in practice by phosphating the inner side of some pipe-lines and sphaerical jars.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 599
D.C. 621.794.62

I. Galasiu: **The Anodic Effect in Aluminium Production**

The conditions in which the anodic effect occurs in melted halides and in the cryolite-alumina mixtures are explained.
By directing and avoiding the occurrence of this phenomenon, it is possible to achieve important electric power savings in the industrial fabrication of aluminium.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 603
D.C. 669.71

R. Iatan: **Concerning the Granule Passing Probability Through the Square Mesh of Tissue Sieves**

Some new calculus relations are given for the quantitative estimation of passing probability of granules through the mesh and the exploitation behaviour of the sieves from this point of view is pointed out. Unlike those known from the literature, the new relations take into account the bride wire undulation which has a negative effect on screening the thicker the wire and the stronger the sieve inclination.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 611
D.C. 66.099.2

L. Badea: **The Mathematical Modelling of Material Balances by Means of the Recycling Theory**

The paper presents the equations for the material balance according to the recycling theory for a process consisting of a reactor and a separation installation of the reaction products that reached the stationary regime after n passings of the material through the reactor.
The equations presented allow to calculate the recycling coefficient and thereby the total (fresh and recycled) raw material flow feeding the reactor as well as the flows of the components of the finished product.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 617
D.C. 66.012.2.001.51

M. Munteanu: **Checking the Sifting Through Vibrating Sieves by Estimating the Segregation Index**

The author suggests a method of estimating the sifting efficiency by calculating the segregation index in different points of the sieve, at certain time intervals.
The calculus formulas obtained are based on the equations of granulometric separation curves previously deduced by the author as well as on the equations of some reference ideal separation curves connected with the segregation phenomenon. A calculus example based on experimental determination is given for illustration purposes.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 621
D.C. 621.928.235

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Математическая статистика в анализе развития химической промышленности. I. 581

* * *

Мировая конференция о будущем 584

И. В. НИКОЛЕСКУ, О. ШЕРБАН

Род активных центров которые вступают в реакцию по каталитическому диспропорционированию олефин 589

И. БРАШОВЯНУ, И. ВАРТОЛОМЕЙ

Распределение по размерам кристаллитов и каталитическое действие по конверсии окиси углерода ..594

И. Г. КОНСТАНТИНЕСКУ, И. КОНСТАНТИНЕСКУ

Удобрения с серой 596

К. ФИРОЮ, Т. ВИШАН

Холодное фосфатирование некоторых легко легированных сталей 599

И. ГАЛАСИУ

Анодный эффект при производстве алюминия 603

Р. ЯТАН

О вероятности прохода гранул через квадратные ячейки сит из ткани 611

Л. БАДЯ

Математическое моделирование баланса материалов при помощи теории рециркуляции 617

М. МУНТЯНУ

Контроль просеивания на вибрационных ситах путем оценки показателя сегрегации 621

С. А. Х ЙДЕР

Защитные помещения для процессов случайного характера 629

И. В. Николеску, О. Шербан: **Род активных центров которые вступают в реакцию по каталитическому диспропорционированию олефин**

Изучается реакция по диспропорционированию пропена в присутствии крекингового катализатора Al_2O_3—SiO_2. Из полученных данных считают что действие катализаторов для реакции по диспропорционированию определяется центрами с акцепторно-донарными свойствами электронов, а также и протоновыми кислотными центрами. Отношение концентрации и эквивалентности между этими центрами определяет конверсио и селективность катализаторов.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10. p. 589
Д.К. 547.313.3: 665.644.2

И. Брашовяну, И. Вартоломей: **Распределение по размерам критсталлитов и каталитическое действие по конверсии окиси углерода**

В настоящей работе пытаются выявить влияние распределения по размерам катализаторов на действие катализаторов по конверсии окиси углерода, с этой целью провели анализ Фурье по диффракционному профилю максимума (533) магнетита.
Для определения кривой распределения, вычислили производную двух реальных частей трансформаты Фурье у наблюдаемого профиля для двух проб катализатора приготовленных различным путем, с различным поведением при испытании в работе.

Rev. Chim, **23**, 1972, nr. 10. p. 594
Д.К. 661.993: 66.097.3

И. Г. Константинеску, И. Константинеску: **Удобрения с серой**

Авторы задались целью проанализировать самые соответствующие формы введения серы, ввиду сохранения ее в почве.
Для этой цели были получены ряд комплексных удобрений N.P.K.S. с пониженной растворимостью и в взвешенном состоянии.

Rev. Chim, **23**, 1972, nr. 10. p. 596
Д.К. 631.811.7

К. Фирою, Т. Вишан: **Холодное фосфатирование некоторых легко легированных сталей**

Исследовали различные растворы на основе цинкового фосфата с целью установления оптимальных условий для холодного фосфатирования ряда легко легированных сталей. Установили что для данной концентрации в цинковых ионах, коррозиеустойчивость и скорость образования слоев фосфата определяется родом и концентрацией ускоряющих веществ, а также pH растворов. Констатировали что для pH между 2,5-4 самые лучшие результаты в нисходящем порядке дали следующие ускорители: $Zn(NO_3)_2$, NH_4NO_3, $NaNO_3$, $NaNO_2$, Результаты полученные в лаборатории подтвердились на практике по фосфатированию внутренней части ряда трубопроводов и круглых бутелей.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10. p. 599
Д.К. 621.794.62

И. Галасиу: **Анодный эффект при производстве алюминия.**

Излагаются условия появления анодного эффекта в расплавленных галогенах и в смесях криолит-глинозем. Регулирование и избежание появления этого явления приводит к значительной экономии электроэнергии в процессе промышленного производства алюминия.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 603
Д.К 669.71

Р. Ятан: **О вероятности прохода гранул через квадратные ячейки сит из ткани**

В работе приводятся новые расчетные отношения по количественной оценке вероятности прохождения гранул через ячейки, выявляя, с этой точки зрения, поведение в эксплуатации сит. В отличие от данных известных из литературы, новые расчетные отношения учитывают волнистость проволки в плетении, волнистость которая имеет отрицательный эффект на просеивание-тем больший чем толщина проволки больше, а также чем больше наклон по сравнению с горизонталью сит.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10. p. 611
Д.К. 66.099.2

Л. Бадя: **Математическое моделирование баланса материалов при помощи теории рециркуляции**

В работе приводятся уравнения баланса материалов согласно теории рециркуляции для процесса состоящего из реактора и установки по отделению реакционного продукта, которыйдостиг стационарного режима после проходов сырья через реактор.
Приведенные уравнения позволяют расчитать коэффициент рециркуляции и с его помощьюрасчет общего дебита сырья (свежего и рециркулированного) которым питают реактор, а также и дебиты компонентов готового продукта.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10. p. 617
Д.К. 66.012.2.001.57

М. Мунтяну: **Контроль просеивания на вибрационных ситах путем оценки показателя сегрегации**

В работе предлагается метод оценки эффективности просеивания путем вычисления показателя сегрегации в различных пунктах сита в определенных интервалах времени. Полученные расчетные формулы базируются на уравнениях кривых по гранулометрическому отделению, выведенных ранее автором, а также на уравнениях некоторых идеальных кривых отделения относящихся к явлению сегрегации. Пример расчета основанный на опытном определении иллюстрирует фонд работы,

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 621
Д.К. 621,928,235

INHALT

M. FLORESCU

Mathematische Statistik in der Analyse der Entwicklung der Chemieindustrie 581

* * *

Weltkonferenz für Futurologie . . . 584

I. V. NICOLESCU, O. ŞERBAN

Beschaffenheit der, in die katalytische Disproportionsreaktion der Olefine eingreifenden aktiven Zentren 589

I. BRAŞOVEANU, I. VARTOLOMEI

Grössenverteilung der Kristallite und katalytische Tätigkeit bei der Umsetzung des Kohlenoxyds 594

I. GH. CONSTANTINESCU, I. CONSTANTINESCU

Düngemittel mit Schwefel 596

C. FIROIU, T. VIŞAN

Kaltphosphatieren einiger schwach legierten Stähle 599

I. GALASIU

Anodischer Effekt bei der Aluminiumherstellung 603

R. IATAN

Über die Möglichkeit des Durchgangs der Granulatkörner durch die viereckigen Maschen der Gewebesiebe 611

L. BADEA

Mathematische Modellierung der Materialbilanz mit Hilfe der Umlauftheorie 617

M. MUNTEANU

Überprüfung der Absiebung auf Pendelrättern durch Bewertung der Seigerungskennziffer 621

S. A. HEIDER

Sicherheitsraum für Prozesse mit zufallsverbundenem Charakter 629

I. V. Nicolescu, O. Serban: **Beschaffenheit der, in die katalytische Disproportionsreaktion der Olefine eingreifenden aktiven Zentren**

Es wird die Disproportionsreaktion des Propans in Anwesenheit des Krack-Katalysators $Al_2O_3 - SiO_2$ untersucht. Aus den erzielten Daten geht hervor, dass die Tätigkeit der Katalysatoren für die Disproportionsreaktion sowohl von den Zentren mit Akzeptor-und Donatorwirkung gegenüber Elektronen, als auch von den sauren protonischen Zentren bestimmt ist.
Das Konzentrations-und Äquivalenzverhältnis zwischen diesen Zentren bestimmt die Umsetzung und Selektivität der Katalysatoren.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 589
DK 547.313.3:665.644·2

I. Braşoveanu, I. Vartolomei: **Grössenverteilung der Kristallite und katalytische Tätigkeit bei der Umsetzung des Kohlenoxyds**

Die Verfasser unterstreichen den Einfluss der Verteilung der Kristallite nach ihrer Grösse, auf die Tätigkeit der Katalysatoren für die Umsetzung des Kohlenoxyds. Zu diesem Zweck wurde die Fourier-Analyse des Beugungsprofils des Magnetitmaximus (533) durchgeführt.
Zwecks Bestimmung der Verteilungskurve wurde die Ableitung zweier realen Teile der Fourier-Transformierten des Profils berechnet, die an zwei, auf verschiedenem Weg bereiteten Katalysatorenproben mit unterschiedlichem Verhalten bei Aktivierungsversuchen, beobachtet wurden.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 594
DK 661.993:66.097.3

I. Gh. Constantinescu, I. Constantinescu: **Düngemittel mit Schwefel**

Es werden die entsprechendsten Formlen für die Einführung des Schwefels im Hinblick auf die Behaltung dessen Gleichgewichts im Boden analysiert.
In dieser Hinsicht wurden eine Reihe komplexer Düngemittel N.P.K.S. mit herabgesetzter Löslichkeit und in Suspension entwickelt.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 596
DK 631.811.7

C. Firoiu, T. Vişan: **Kaltphosphatierung einiger schwach legierten Stähle**

Es wurden verschiedene Grundlösungen von Zinkphosphat im Hinblick auf die Festlegung der optimalen Bedingungen für das Kaltphosphatieren schwach legierter Stähle untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei einer gegebenen Konzentration an Zinkionen, die Korrosionsfestigkeit und die Geschwindigkeit der Phosphatschichtbildung von der Art und der Konzentration der Beschleunigungsstofe und dem pH der Lösungen bestimmt ist. Für das pH im Bereich 2,5—4 wurden in abnehmender Reihenfolge, die besten Ergebnisse mit folgenden Beschleunigern erzielt: $Zn(NO_3)_2$, NH_4NO_3, $NaNO_3$, $NaNO_2$.
Die im Labor ermittelten Ergebnisse wurden in der Praxis durch die Phosphatierung des Inneren von Röhren und Kugelbehältern bestätigt.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 599
DK 621.794.62

I. Galasiu: **Anodischer Effekt bei der Aluminiumherstellung**

Es werden die Erscheinungsbedingungen des anodischen Effekts in geschmolzenen Halogenen und Gemischen von Kryolith und Alaunerde dargelegt. Die Lenkung und Vermeidung dieser Erscheinung kann bedeutende Kraftstromeinsparungen in der industriellen Herstellung des Aluminiums erbringen

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 603
D.K. 669.71

R. Iatan: **Über die Möglichkeit des Durchgangs der Granulatkörner durch die viereckigen Maschen der Gewebesiebe**

Die Arbeit enthält neue Berechnungsbeziehungen für die Mengenbewertung der Duchgangsmöglichkeit von Granulatkörnern durch die Maschen, wobei von diesem Standpunkt aus das Betriebsverhalten der Siebe dargelegt wird. Zum Unterschied von den, aus der Fachliteratur bekannten Beziehungen wird in den neuen Berechnungsbeziehungen auch die Wellung des Drahtes im Geflecht in Betracht gezogen, eine Wellung, die sich negativ auf den Siebvorgang auswirkt — je grösser die Drahtdicke ist — wie auch die Neigung der Siebe zur Waagerechten.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 611
DK 66.099,2

L. Badea: **Mathematische Modellierung der Materialbilanz mit Hilfe der Umlauftheorie**

Es werden die Gleichungen der Materialbilanz entsprechend der Umlauftheorie für einen Prozess in einem Reaktor und einer Trennanlage der Reaktionserzeugnisse, die nach *n* Durchgängen des Rohstoffs durch den Reaktor den Dauerzustand erreicht haben, dargelegt.
Die dargelegten Gleichungen ermöglichen die Berechnung des Umlaufkoeffizienten und, mit dessen Hilfe, die Berechnung des Gesamtflusses des Rohstoffs (frisch oder rezirkuliert), mit dem der Reaktor beschickt wird, wie auch die Menge der Bestandteile des Endprodukts.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 617
D.K. 66.012.2.001.57

M. Munteanu: **Überprüfung der Absiebung auf Pendelrättern durch Bewertung der Seigerungskennziffer**

Der Verfasser schlägt ein Bewertungsverfahren der Absiebungswirkung durch die Berechnung der Seigerungskennziffer, an verschiedenen Punkten des Siebs und zu gewissen Zeitintervallen vor.
Die abgeleiteten Berechnungsformeln beruhen auf den Gleichungen der Kurven der granulometrischen Trennung, die vom Verfasser in einer vorangehenden Arbeit dargelegt wurden, sowie auf den Gleichungen einiger idealen Referenzkurven der Trennung im Zusammenhang mit der Seigerungserscheinung.
Ein Berechnungsbeispiel, aufgrund der Versuchsbestimmungen, veranschaulicht die praktische Anwendung der Methode.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 621
D.K. 621.928.235

SOMMAIRE

M. FLORESCU

La statistique mathématique dans l'analyse du développement de l'industrie chimique 581

* * *

La Froisième Conference Mondiale de Futurologie 584

I. V. NICOLESCU, O. ŞERBAN

La nature des centres actifs qui interviennent dans la réaction de disproportionnement catalytique des oléfines 589

I. BRAŞOVEANU, I. VARTOLOMEI

La distribution selon la dimension des cristallites et l'activité catalytique pour les catalyseurs de conversion de l'oxyde de carbone 594

I. GH. CONSTANTINESCU,
I. CONSTANTINESCU

Engrais à base de soufre..... 596

C. FIROIU, T. VIŞAN

Le phosphatage à froid de certains aciers faiblement alliés..... 599

I. GALASIU

L'effet anodique à la fabrication de l'aluminium..... 603

R. IATAN

Au sujet de la probabilité du passage des granules par les mailles carrées des tamis en tissus 611

L. BADEA

Le modelage mathématique des bilans de matériaux à l'aide de la théorie de la recirculation 617

M. MUNTEANU

Le contrôle du tamisage sur tamis vibrateurs par évaluation de l'indice de la ségrégation 621

S. A. HEIDER

Enceintes de protection pour des processus à caractère aléatoire..... 629

I. V. Nicolescu, O. Şerban: **La nature des centres actifs qui interviennent dans la réaction de disproportionnement catalytique des oléfines**

On étudie la réaction de disproportionnement du propène en présence du catalyseur de craquage $Al_2O_3 - SiO_2$. Les données obtenues permettent de considérer que l'activité des catalyseurs pour la réaction de disproportionnement est déterminée autant par les centres aux propriétés accepteur-donneur d'électrones que par les centres acides protoniques.
Le rapport de concentration et d'équivalence entre ces centres détermine la conversion et la sélectivité des catalyseurs.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 589
C.D. 547.313.3: 665.644.2

I. Braşoveanu, I. Vartolomei: **La distribution selon la dimension des cristallites et l'activité catalytique pour les catalyseurs de conversion de l'oxyde de carbone**

Le but de l'étude est de mettre en évidence l'influence de la distribution selon la dimension des catalyseurs sur l'activité de ceux-ci pour la conversion de l'oxyde de carbone. L'analyse Fourier du profil de diffraction du maximum (533) de la magnétite a été effectuée à cet effet.
En vue de déterminer la courbe de distribution, on a calculé la deuxième dérivée de la partie réelle de la transformée Fourier du profil observé pour deux échantillons de catalyseur préparés par des voies différentes et ayant des comportements différents aux essais d'activité.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 594
C.D. 661.993:66.097.3

I. Gh. Constantinescu, I. Constantinescu: **Engrais à base de soufre**

Les auteurs se sont proposé d'analyser les formes les plus adéquates d'administration du soufre, en vue de maintenir l'équilibre de celui-ci dans le sol.
On a obtenu à cet effet certains engrais complexes – N P K S – à faible solubilité et en suspension.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 596
C.D. 631.811.7

C. Firoiu, T. Vişan: **Le phosphatage à froid de certains aciers faiblement alliés**

On a étudié différentes solutions à base de phosphate de zinc, en vue d'établir les conditions optimums pour le phosphatage à froid de certains aciers faiblement alliés. Il a été établi que, pour une concentration donnée en ions de zinc, la résistance à la corrosion et la vitesse de formation des couches de phosphate sont déterminées par la nature et la concentration des substances accélératrices, ainsi que par le pH des solutions. Pour le pH compris entre 2,5 et 4, il a été constaté que les meilleurs résultats, par ordre décroissant, ont été fournis par les accélérateurs suivants: $Zn(NO_3)_2$, NH_4NO_3, $NaNO_3$, $NaNO_2$.
Les résultats obtenus au laboratoire ont été confirmés dans la pratique pour le phosphatage de l'intérieur de certaines conduites et bouteilles sphériques.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 599
C.D. 621.794.62

I. Galasiu: **L'effet anodique à la fabrication de l'aluminium**

On fait un exposé des conditions d'apparition de l'effet anodique dans des halogénures fondues et les mélanges cryolithe- alumine.
En dirigeant ou évitant l'apparition de ce phénomène, il est possible de réaliser d'importantes économies d'énergie électrique dans le processus de fabrication industrielle de l'aluminium.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 603
C.D. 669.71

R. Iatan: **Au sujet de la probabilité du passage des granules par les mailles carrées des tamis en tissus**

L'article contient de nouvelles relations de calcul pour apprécier de façon quantitative la probabilité du passage des granules par les mailles et met en évidence, de ce point de vue, le comportement des tamis à l' exploitation. A la différence de celles fournies par la littérature, les nouvelles relations de calcul tiennent compte de l'ondulation du fil dans le tressage, ondulation qui exerce un effet négatif sur le tamisage, d'autant plus marquè que le fil est plus épais et que l'inclinaison des tamis par rapport à l'horizontale est plus grande.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 611
C.D. 66.099.2.

L. Badea: **Le modelage mathématique des bilans de matériaux à l'aide de la théorie de la recirculation**

On présente les équations du bilan de matériaux conformément à la théorie de la recirculation pour un processus formé d'un réacteur et une installation de séparation des produits de réaction, qui a atteint le régime stationnaire après *n* passages de la matière première par le réacteur.
Les équations présentées permettent de calculer le coefficient de recirculation et, à l'aide de celui-ci, le débit total de matière première (fraîche et recirculée), qui alimente le réacteur, ainsi que les débits des composants du produit fini.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 617
C.D. 66.012.2.001.57

M. Munteanu: **Le contrôle du tamisage sur tamis vibrateurs par évaluation de l'indice de la ségrégation**

On propose une méthode d'évaluation de l'efficacité du tamisage par le calcul de l'indice de ségrégation dans différents points du tamis, à certains intervalles de temps.
Les formules de calcul obtenues sont basées sur les équations des courbes de séparation granulométrique déduites antérieurement par l'auteur, ainsi que sur les équations de certaines courbes de séparation idéales de référence liées au phénomène de la ségrégation.
Un exemple de calcul basé sur des déterminations expérimentales illustre les fondements de l'ouvrage.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 10, p. 621
C.D. 621.928.235

Mihail Florescu
Ministrul Industriei Chimice

STATISTICA MATEMATICĂ IN ANALIZA DEZVOLTĂRII INDUSTRIEI CHIMICE

Conferința Națională a P.C.R. din iulie 1972 a dezbătut și elaborat strategii de dezvoltare de lungă perspectivă, în domeniile fundamentale, sociale și economice ale principalelor ramuri ale industriei.

Politica de dezvoltare a industriei chimice este fundamentată științific, datorită măsurilor pentru organizarea și desfășurarea activității, de elaborarea **Prognozelor** pentru dezvoltarea economică și socială a țării pînă în anul 1990 luate de Plenara Comitetului Central al Partidului Comunist Român din 5—6 mai 1971.

Prin studiile de prognoză întocmite în cadrul Ministerului Industriei Chimice s-au elaborat direcțiile de dezvoltare a industriei chimice și transformările structurale ce se vor produce pînă la sfîrșitul acestui mileniu.

Au existat din timpuri mai vechi încercări de a se anticipa aproximativ modul în care se va dezvolta industria chimică sub diferite aspecte (de exemplu, estimarea desfacerii unor produse chimice, evoluția unor întreprinderi chimice, dezvoltarea unor ramuri a industriei chimice etc.).

Investigarea, prognoza și stabilirea variantelor de dezvoltare a industriei chimice, au drept scop cercetarea viitorului pe termen lung, crearea unei baze în vederea luării deciziilor, funcție de dezvoltarea explozivă a științei și tehnicii, de dezvoltarea socială și economică.

Pentru elaborarea prognozelor s-au făcut numeroase analize ale dezvoltării în ultimele decenii, tendințelor care s-au manifestat, în ultimii ani, s-au folosit metodele statistice matematice pentru a descifra direcțiile principale pe subramurile chimiei și la principalele produse.

Ritmul mediu anual de dezvoltare a industriei chimice în R.S.R. în perioada 1950—1970 a fost de 22,1%, iar ponderea industriei chimice, în total producției globale industriale, a crescut de la 3,1 în 1950 la 10,1% la nivelul anului 1970.

Statistica matematică aplicată în analiza dezvoltării industriei chimice a permis să se desprindă următoarele tendințe:

a) producția globală industrială și producția industriei chimice se dezvoltă după o curbă exponențială;

b) dezvoltarea industriei chimice este mai rapidă decît dezvoltarea producției globale industriale;

c) ponderea industriei chimice în totalul producției industriale crește datorită posibilităților sale de a lărgi baza de materii prime a industriei, de a contribui substanțial la creșterea producției agricole, de a asigura o gamă tot mai largă de produse casnice și materiale valoroase pentru constucții;

d) volumul de investiții alocat industriei chimice crește atît în valoare absolută, cît și ca procente din totalul fondurilor de investiții alocate.

Forțele de expansiune în viitor a industriei chimice care urmează a fi analizate prin metodele statistice matematice pentru a fundamenta dezvoltarea industriei chimice în R.S.R. sînt următoarele:

1. Creșterea populației.
2. Industrializarea complexă și multilaterală a țării.
3. Chimizarea agriculturii.
4. Completarea resurselor naturale de materii prime cu materiale sintetice.
5. Acoperirea necesarului de medicamente și cosmetice.

Ritmul de creștere al producției chimice mondiale se estimează a fi în perioada 1970—1975 de 8,7%, iar în perioada 1976—1980 de 7,6%.

Datele de prognoză indică următoarea corelație între populația globului și producția chimică pînă la nivelul anului 1980:

	1970	1975	1980	
Populația globului	3 620	4 000	4 350	mil. locuitori
Producția industriei chimice	165	230	338	mil. dolari

Se remarcă faptul că ritmul de creștere medie anuală pe o perioadă de 5 ani este de 1,7% la populația globului, în timp ce producția industriei chimice va crește cu 7,2% anual.

Pentru industria chimică din R.S.R. s-au adoptat decizii folosind modele matematice de prognoză la nivelul macro-economic.

Aceste modele dinamice de tip economic se clasifică astfel:

a) modele de prognoză pe termen scurt;

b) modele de prognoză pe termen lung care se realizează pe etape, și anume:

1. Modelul producției globale a sectorului chimic.
2. Modelul producției în unități fizice.
3. Modelul productivității muncii.
4. Modelul efortului de investiții.
5. Modelul indicatorilor de creștere a eficienței economice.

Modelele de prognoză au fost determinate prelucrînd cu ajutorul mașinilor electronice de calcul un volum mare de date privind următoarele aspecte:

a) analiza conjuncturii generale;
b) analiza influențelor multidimensionale;
c) indicatorii de eficiență;
d) cuantificarea reacțiilor sectorului chimic la acțiunile cumpărătorilor de produse chimice.

A fost nevoie să se organizeze o **bancă de date** privind evoluția industriei chimice pe plan național și mondial, în care au fost depuse **seriile dinamice de date**, după analiza și filtrarea informațiilor, precum și rezultatul următoarelor prelucrări prin metode statistico-matematice.

1. Media dinamică a perioadei.
2. Tendința de evoluție (liniară, pătratică, exponențială).
3. Variații sezoniere.
4. Coeficienții de filtrare.

Prognoza pe termen scurt se bazează pe analiza fenomenelor conjuncturale, pe cînd prognoza pe termen lung se bazează pe cercetarea procesului de creștere.

La baza prognozei pe termen lung în industria chimică stau următoarele date determinate prin metoda de statistică matematică:

a) nivelul realizat al producției chimice;
b) ritmul de creștere al producției chimice în perioada analizată;
c) nivelul de saturație a procesului de producție chimică care poate fi atins în procesul de creștere.

S-a constatat că **ritmul de creștere** al producției chimice este proporțional cu diferența dintre nivelul de saturație și nivelul atins.

Există, de asemenea, un coeficient de creștere specific fiecărui proces de producție din industria chimică.

Pentru legea de creștere a producției în industria chimică, pe baza acestor constatări statistico-matematice, se folosește relația denumită comportare logistică, și anume:

$$y = k\,(1 + e^{a-b^x})^{-1}$$

Pentru unele produse chimice comportarea logistică trebuie să fie înlocuită cu comportarea **gompertz** care exprimă nivelul de saturație și nivelul real logaritmic.

Modelul logistic și modelul Gompertz au drept variabilă explicită **timpul** și de aceea ele nu țin cont de alți factori ai prognozei (de exemplu, cererea, prețul produsului chimic etc.).

Pentru aceasta se preconizează ca în viitor să se treacă de la modelele de prognoză de tip logistic, la modele de ordin superior și chiar la modele pseudoliniare. Ele vor face să intervină la fiecare perioadă analizată nivele de saturație variabile în funcție de **consumul și prețul produsului chimic** în perioada respectivă.

Această problemă a evoluției simultane a volumului de producție și a prețului produsului chimic a fost analizată prin metode statistico-matematice, ajungîndu-se la concluzia că există o mărime numită **valoarea acumulată** în produsul chimic respectiv care evoluează în timp după o funcțiune exponențială de forma:

$$\sum p_i v_i = k \cdot t^m$$

Statistica matematică a arătat că există, de asemenea, o relație exponențială între prețul de vînzare (sp) și volumul producției (v) de forma:

$$p = A \cdot v^B$$

Se continuă prelucrarea datelor pentru obținerea coeficienților numerici A, B, k, m, a și b, care caracterizează într-o anumită perioadă de prognoză un produs chimic sau o ramură industrială.

Prin analiza statistico-matematică a dezvoltării industriei chimice urmează a se determina și cuantifica următoarele tendințe obiective de evoluție:

A. **Tendințe externe**

- creșterea consumului de produse chimice pe locuitor;
- ritmul de creștere a produsului național brut;
- ritmul de creștere a resurselor care pot servi ca bază de materii prime pentru industria chimică;
- ponderea producției chimice în venitul național;
- ritmul de creștere a diferitelor produse chimice în volumul întregii producții chimice;
- ritmul de chimizare a diverselor sectoare de producție industrială sau neindustrială.

B. **Tendințe interne**

- scăderea consumurilor specifice de materii prime și utilități;
- creșterea nivelului de integrare a producției;
- valorificarea complexă a materiilor prime;
- utilizarea resurselor energetice secundare;
- realizarea producțiilor de mic tonaj prin sinteza fină;
- creșterea productivității muncii;
- reducerea cheltuielilor materiale de producție;
- creșterea eficienței fondurilor fixe.

Prognozele de lungă durată au permis să se stabilească pentru diferite ramuri ale industriei chimice următoarele aspecte:

a) nivelul optim de producție;
b) ritmul optim de dezvoltare;
c) structura sortimentelor;
d) creșterea eficienței economice.

Au fost elaborate **modele de studiu** care țin cont de resurse și **modele normative** care țin cont de cereri — folosind următoarele metode statistico-matematice:

1. Metoda analogiei.
2. Metoda extrapolării simple.
3. Metoda extrapolării în S a tendințelor.
4. Metoda balanțelor.
5. Metoda modelării.

Toate aceste metode au confirmat pentru producția chimică o curbă logistică de evoluție, indicată în figura 1, în care se remarcă existența a trei faze:

F_i — faza inițială;
F_d — faza de dezvoltare;
F_s — faza de saturație.

În timp ce volumul producție evoluează ascendent, prețul de vînzare scade.

Funcția complexă de evoluție definită prin produsul dintre volumul producției și prețul de cost este, de asemenea, o funcție logistică adică se comportă după o curbă în *S*.

Analiza consumului de produse chimice s-a făcut folosind trei metode:

a) metoda cererii globale internaționale;
b) metoda cererii pe zone geografice;
c) metoda cererii pe produse.

În această analiză a fost necesară determinarea **intensității de chimizare** a procesului de industrializare și, mai ales, a coeficientului de **elasticitate** a cererii de produse chimice la o anumită valoare a producției industriale brute.

Din analiza datelor statistice pe perioada 1960—1970 pentru industria chimică din R.S.R. se pot desprinde următoarele concluzii:

a) producția globală a industriei chimice are o evoluție exponențială de forma:

$$\log y = 2{,}8288 + 0{,}08424\ t$$

b) producția de anvelope are, de asemenea, o evoluție exponențială de forma:

$$\log y = 2{,}6209 + 0{,}093\ t$$

c) unele produse chimice de bază (de exemplu, acidul sulfuric, soda calcinată, soda caustică etc.) prezintă o tendință de încetinire a ritmului de dezvoltare, de aceea evoluția lor se exprimă corect cu ajutorul funcției logistice de forma:

$$y = \frac{k}{1 + e^{a+bt}}$$

Coeficienții funcțiilor logistice pentru aceste produse chimice de bază sînt următorii:

	k	*a*	*b*
acid sulfuric	566	6,260	—0,1533
soda calcinată	5 200	3,456	—0,1556
soda caustică	4 202	6,260	—0,1534

d) pentru soda calcinată și caustică, îngrășăminte chimice și materiale plastice evoluția producției în R.S.R. se poate face folosind funcția **Gompertz** de forma:

$$y = a - b \cdot c^t$$

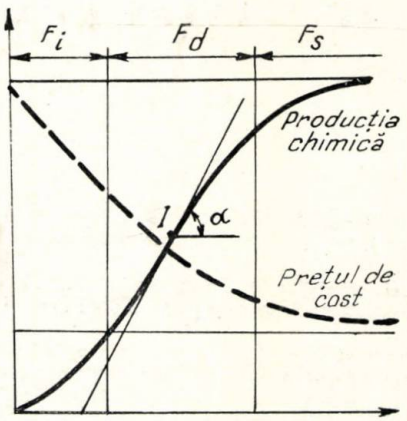


Fig. 1. Evoluția producției chimice și a prețului de cost.

cu următoarele valori ale coeficienților numerici:

	a	*b*	*c*
soda calcinată	5,80310	3,95668	0,97875
soda caustică	6,03482	4,20364	0,97640
îngrășăminte chimice	6,38533	4,57018	0,93667
mase plastice	9,25050	7,63158	0,97280

e) pentru prognoza pe termen scurt se poate folosi funcția exponențială de tipul:

$$y = a \cdot b^t$$

cu următoarele valori ale coeficienților numerici:

	a	*b*
— total industria chimică	244,100	1,243
— soda calcinată	175,700	1,104
— soda caustică	243,400	1,105
— acid sulfuric	186,900	1,171
— îngrășăminte chimice	304,200	1,323
— carbid	165 200	1,150
— anvelope	276,700	1,123
— materiale plastice	362,100	1,362
— lacuri și vopsele	190,800	1,169

Statistica matematică a permis elaborarea modelului matematic al dinamicii de dezvoltare a industriei chimice în R.S.R. ținînd cont de creșterea venitului național pe cap de locuitor, de creșterea producției, de extinderea proceselor de chimizare în diverse ramuri ale economiei naționale, de participarea activă la comerțul internațional, de existența bazelor de materii prime, de asigurarea cu resurse energetice și forța de muncă calificate și de evitarea poluării.

Bibliografie

* * * Prognoza economică și socială. Documentar cu privire la metodele și tehnicile de prognoză. Consiliul Economic.

Florescu, M.: Statistica matematică în analiza dezvoltării industriei chimice CD MICH.

Boeriu, C. Caracterizarea și cercetarea tendințelor de dezvoltare a industriei chimice din R. S. România cu ajutorul modelării matematice. Buletin OSPM MICH nr. 11/70.

* * * Prognoza economică nr. 1/1972. Centrul de informare și documentare în științele sociale și politice.

CONFERINŢA MONDIALĂ DE VIITOROLOGIE

În perioada 3—10 septembrie 1972, a avut loc în Bucureşti cea de-a III-a Conferinţă mondială de studii asupra viitorului. Desfăşurată sub înaltul patronaj al tovarăşului NICOLAE CEAUŞESCU, preşedintele Consiliului de Stat al României, conferinţa a reunit un număr de peste 450 de oameni de ştiinţă din 39 de ţări.

Tema generală a fost „Viitorul comun al oamenilor"; dezbaterea ei s-a făcut în mai multe şedinţe plenare şi în 14 grupe de lucru. Alegerea acestei teme a dat posibilitate însumării unui număr impresionant de cercetări efectuate în ultimii ani asupra viitorului. Diferitele linii de investigare a perspectivelor de dezvoltare a umanităţii — economică, tehnică, social-politică, culturală etc. — sînt raportate la om, la evoluţia sa, la năzuinţele sale cu privire la viitor.

În cadrul grupelor de lucru: „Metode matematice de cercetare a viitorului"; „Modele de relaţii internaţionale"; „Politică ecologică pe termen lung"; „Cercetări şi activităţi în studierea şi caracterizarea viitorului"; „Viitorul ţărilor în curs de dezvoltare"; „Prognoze sociale, ştiinţifice şi culturale"; „Concepţii noi ale dezvoltării economiei viitorului"; „Tehnologia în viitor"; „Planificarea înnoirii sistemelor de educaţii"; „Grupă de lucru a Federaţiei internaţionale de marketing"; „Ştiinţele sănătăţii în societatea viitorului"; „Probleme filozofice şi epistemologice în studiile viitorului; Magazine de creaţie a viitorului" a fost prezentat un număr de aproximativ 415 lucrări, din care peste 150 ale specialiştilor români prezenţi la conferinţă. Participarea unor personalităţi de renume mondial, aparţinînd unor ramuri ştiinţifice dintre cele mai variate, precum şi dintr-un număr mare de ţări din diverse zone ale lumii, a conferit acestei manifestaţii un caracter reprezentativ, transformînd-o într-un adevărat forum pentru problemele viitorului.

În cadrul primei reuniuni, care a avut loc în după-amiaza zilei de 3 septembrie, a fost prezentat mesajul de salut adresat participanţilor de preşedintele Consiliului de Stat, tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU din care relevăm următoarele: „Este ştiut că viitorul se clădeşte pe temeliile prezentului că ziua de mîine îşi trage izvoarele din ziua de azi, previziunile viitorului se bazează şi ele pe realităţile prezentului, pe preocuparea şi aspiraţiile de azi ale popoarelor. După convingerea noastră nu te poţi preocupa de viitor fără a acţiona şi a face ca prezentul să ofere premizele îmbunătăţirii zilei de mîine. Oamenii de ştiinţă care cercetează viitorul au de aceea datoria de a participa activ la soluţionarea marilor probleme ale veacului nostru, la promovarea idealurilor de progres colaborare şi pace în lume". În continuare, tovarăşul Manea Mănescu, preşedintele Comitetului român de organizare, şi domnul Bertrand de Jouvenel, preşedintele Comitetului permanent al conferinţelor mondiale de cercetare a viitorului, au adresat scurte alocuţiuni. În încheierea primei reuniuni a fost dat citirii mesajul adresat conferinţei de către directorul general al UNESCO domnul René Maheu.

Prima sesiune plenară a conferinţei, care a avut loc în ziua de 4 septembrie a.c., a prilejuit analiza activităţii desfăşurate de comitet de la ultima conferinţă şi pînă în prezent; raportul a fost prezentat de Arne Sörensen, secretarul general al Comitetului permanent al conferinţelor mondiale de cercetare a viitorului. În continuare, lucrările conferinţei s-au desfăşurat pe grupe de lucru.

În următoarele sesiuni plenare şi în cadrul grupelor de lucru au fost abordate de pe poziţii diferite, în funcţie de formaţia oamenilor de ştiinţă, o varietate largă de probleme cuprinse în cadrul temei generale. Multitudinea, diversitatea şi complexitatea problemelor dezbătute, precum şi înalta ţinută ştiinţifică a lucrărilor prezentate fac imposibilă remarcarea specială a unor lucrări. Din aceste considerente, vom enumera numai o parte dintre conferenţiari. Astfel, în sesiunea plenarei referitoare la rolul ştiinţei în inovaţia socială au prezentat lucrări Valter Roman (România), A. Moljk (R. S. F. Iugoslavia), J. Platt (S.U.A.), A. Nadal (Mexic) şi alţii; în sesiunea dedicată metodelor de investigaţie a viitorului; au mai prezentat comunicări reprezentanţi din R. D. Germană, R. P. Polonă, Franţa, Elveţia, India şi Belgia.

Lucrările grupei de lucru „Modele de relaţii internaţionale" au fost conduse de către Mircea Maliţa, vicepreşedinte al Comitetului român de organizare, L. Sabourin (Canada) şi J. Gallung (Norvegia). În cadrul lucrărilor au conferenţiat H. Alcock (Canada) despre „Arme, rase şi război", P. Dumitriu — , despre „Modele de cooperare internaţională în energetica viitorului"; M. Tfaff — (R. F. a Germaniei) despre „Tendinţe seculare şi integrarea mondială".

În cadrul lucrărilor conferinţei s-a desfăşurat şi un program special organizat împreună cu Federaţia internaţională de marketing privind viitorul consumului şi rolul marketingului. De asemenea, au fost organizate mese rotunde pe temele „Viitorul tineretului şi tineretul viitorului", „Viitorul şi vîrstnicii", „Literatura mondială în cercetarea viitorului", „Informaţia şi documentarea în studierea viitorului" şi altele.

Dintre lucrările prezentate în cadrul grupei de lucru şi sesiunii plenare de marketing amintim:

„Structura viitoare a consumului în ţările socialiste" — C. Florescu (România), „Utilizarea tehnicilor moderne de marketing — I. Romănu" (România), „Marketing, tendinţe şi tehnici în societatea viitorului" — A. Perk (Olanda), „Rolul marketingului în întreprinderile viitoare" — I. Niculescu (România), „Cercetări asupra rolului educativ al asociaţiilor — P. Vandoros (Grecia), „Viitorul comunicaţiilor comerciale" — R. Rothberg, (S.U.A.), „Valoarea viitorologiei în strategia marketingului" — A. Gouvela Tortela (Portugalia), „Viitorul lumii în viitorologie şi marketing — J. C. Drăgan (Italia), „Previziuni în metodele matematice de lungă durată" — Ionescu Sisești (România) şi altele.

Masa rotundă privind problemele tineretului s-a desfăşurat sub auspiciile Ministrului Tineretului din R. S. România şi a fost prezidată de tovarăşul D. Marţian.

Sub directa coordonare a Centrului de informare şi documentare în ştiinţe sociale şi politice din R. S. România, s-a organizat expoziţia „Literatura mondială în cercetarea viitorului" şi masa rotundă pe tema menţionată. Prin această multitudine de teme (dintre care numai o mică parte a fost menţionată), viitorologia îşi propune să estimeze perspectivele şi căile dezvoltării sociale, a producţiei de bunuri materiale, modalitatea de rezolvare a problemelor de care depinde ameliorarea continuă a condiţiilor de viaţă a oamenilor muncii. În acest sens, ştiinţa viitorului poate aduce o contribuţie importantă la perfecţionarea relaţiilor de producţie în vederea creării cadrului cel mai propice pentru dezvoltarea nestăvilită a forţelor de producţie, pentru înflorirea multilaterală a ştiinţei şi tehnicii moderne, pentru folosirea largă a cuceririlor revoluţiei tehnico-ştiinţifice mondiale în scopul programului multilateral al popoarelor, al ridicării pe un plan superior a civilizaţiei umane.

În cadrul sesiunii plenare — „Prognoze ştiinţifice şi culturale — Mihail Florescu — ministrul industriei chimice a prezentat lucrarea „Previziuni tehnologice şi perspectiva economică în industria chimică, din care în continuare vom prezenta cîteva aspecte.

„Revoluţia industrială scurtează în continuu durata dintre momentul descoperirii ştiinţifice şi aplicarea ei practică. Aceasta contribuie covîrşitor la lărgirea bazei de producţie a bunurilor materiale, la creşterea eficienţei economice, la acoperirea nevoilor tot mai mari ale populaţiei cu produse care să răspundă nivelului mereu mai ridicat al condiţiilor de viaţă materiale şi spirituale ale societăţii. O trăsătură specifică a revoluţiei industriale contemporane este aplicarea din ce în ce mai largă a raţionamentului ştiinţific în luarea deciziilor. Este greu de conceput în zilele noastre elaborarea unor tehnologii valabile din punctul de vedere al eficienţei, fără o solidă bază de cercetare ştiinţifică, după cum nu se pot realiza dezvoltări ale economiei fără informatică şi cercetări operaţionale.

Cercetările ştiinţei contemporane au o influenţă rapidă asupra tehnologiilor industriale, în general, şi asupra industriei

chimice, în special, chemată să aducă o contribuție hotărîtoare în realizarea producției de bunuri materiale pentru care resursele naturale au devenit insuficiente (textile, pielărie, cauciuc, lemn, metal, alimentație etc.) și în determinarea progresului tehnic în toate domeniile economiei contemporane.

În ultimele două decenii, ritmul de dezvoltare a industriei chimice a depășit ritmul de dezvoltare a industriei în ansamblu, ceea ce a determinat creșterea continuă a ponderii industriei chimice în întreaga producție industrială mondială.

În țările dezvoltate, ponderea chimiei în producția industrială a crescut de la circa 8%, în 1965, la 12%, în 1970, lucrările de prognoză prevăzînd o pondere de 14,2%, în 1980.

Succesele deosebite ale cercetării în domeniul proceselor catalitice au generat în ultimele două decenii un avînt fără precedent al tehnologiei chimice, au permis realizarea unor mari capacități de producție la produsele de bază ale acestei industrii.

Tendința de sporire a capacității instalațiilor este ilustrată de noile proiecte. Astfel, în Europa, între 1970 și 1975, capacitatea instalațiilor de clorură de vinil crește de la 135 000 la 450 000 t/an, la etilbenzen de la 45 000 la 600 000 t/an, la stiren de la 45 000 la 450 000 t/an, la fenol de la 25 000 la 315 000 t/an. Capacități mari se realizează și la pirolize, care au ajuns la capacități de 400—500 000 t/an etilenă sau 450—600 000 t/an amoniac. Dezvoltarea petrochimiei tinde spre o distribuire controlată a fabricării unor produse, ca: olefinele, diolefinele, aromaticele.

Unitățile de reformare producătoare de aromatice, după ce vor fi utilizat tehnicile de regenerare continuă care vor atinge, probabil, apogeul în 1980, vor trebui înlocuite, într-o evoluție normală, cu procedee care să utilizeze catalizatori mai stabili, capabili să evite această regenerare. Aceeași situație se întrevede și în cazul cracării catalitice. De la aceste progrese se poate spera la o mai bună folosire a materiei prime petrochimice, ceea ce va duce la îmbunătățirea operațiilor de bază. Astfel, randamentul de fabricare a olefinelor și aromaticelor ar urma să crească pe plan mondial de la 67%, în 1970, la 73%, în 1975. Pe de altă parte, cercetările referitoare la activitatea și selectivitatea compușilor organo-metalici și a enzimelor urmează să ducă la apariția unor procedee de cataliză omogenă, chiar în cazul procedeelor aplicate în chimia grea.

Studiul catalizei enzimaticii răspîndită în organismele vii, care reglementează cele mai complicate funcțiuni, de la metabolism pînă la ereditate, indică căile de cercetare în viitor. Aplicarea în industrie a unor asemenea procese catalitice va constitui un pas important pentru a obține mari eficiențe economice, permițînd în același timp răspîndirea proceselor catalitice în fabricația unor structuri complexe organice pînă la biostructuri.

Industria chimică din țara noastră, înscriindu-se în tendința mondială, a înregistrat o evoluție într-un ritm superior dezvoltării producției industriale în ansamblu:

	1961—1965	1966—1970	1971—1975
Ritm mediu de creștere a producției—total industrie	16,9%	15,9'%	12,7%
Industrie chimică	25,7%	21,2%	17,8%

Dezvoltarea considerabilă a activității de cercetare științifică de inginerie chimică, valorificarea superioară a bazei de materii prime vor contribui în anii 1970—1980 la un progres neîntîlnit al industriei chimice pe plan mondial, a cărui cifră de afaceri se prevede că se va mări de aproape zece ori.

Marile cuceriri ale științei moderne, investițiile care cresc într-un ritm de 7%, astfel încît în 1980 vor atinge 200 miliarde $, vor propulsa industria chimică pe cele mai înalte trepte de dezvoltare.

— Ca în toate ramurile științei și industriei, în chimie prognoza dezvoltării viitoare constituie un mijloc de orientare a eforturilor și, în oarecare măsură, de control asupra destinației mijloacelor pentru rezolvarea problemelor majore ale dezvoltării societății.

Prognoza dezvoltării industriei chimice este chemată să răspundă nu numai asupra tendinței acestei ramuri în ansamblul dezvoltării industriale, ci și asupra structurii acestei dezvoltări a domeniilor spre care trebuie îndreptată cu prioritate, în primul rînd, în domeniul cercetării. Evoluția dezvoltării pînă în prezent duce la concluzia că producția chimică se dezvoltă ca și producția industrială în ansamblu, după o curbă exponențială. Desigur, acestea sînt tendințele obiective valabile pe plan mondial. Sarcina prognozelor pe termen lung constă în determinarea posibilităților de manifestare a tendințelor obiective de dezvoltare, a interdependenței în care se manifestă aceste tendințe, precum și a măririi influențelor factorilor de accelerare sau de încetinire a acestor tendințe și a legăturilor lor cauzale. Prognoza tendințelor nu rezolvă problemele complexe ale fenomenelor științifice și economice care pot apărea în cadrul industriei chimice pe o perioadă îndelungată. O importanță deosebită o constituie perioada de reînnoire a produselor chimice, respectiv perioada la care aceste produse se schimbă din punct de vedere calitativ. Asupra acestei perioade acționează atît factori de accelerare, cît și factorii de retență. Astfel, în timp ce evoluția tehnico-științifică tinde să scurteze perioada de reînnoire, producția de masă tinde să prelungească această perioadă, în vederea recuperării mijloacelor materiale importante consumate.

Aprecierea perioadei de existență pe piață a unui produs este determinantă în orientarea activității de cercetare, pentru crearea unor valori de întrebuințare din aceeași categorie, dar cu indici calitativi superiori.

Activitatea de prognoză nu poate rămîne numai în domeniul științific, ea trebuie să aibă o aplicabilitate imediată, constituind faza premergătoare activității de planificare a economiei naționale.

Marile cuceriri ale științei moderne în domeniul chimiei și fizico-matematicii, investițiile importante care se realizează în acest domeniu vor propulsa inustria chimică pe cele mai înalte trepte de dezvoltare. Ea va fi chemată și va fi în stare să rezolve noi probleme puse de omenire atît pe pămînt, cît și în spațiul cosmic. Cu sprijinul chimiei vor fi cucerite oceanele, deșerturile ghețurile polare și puse în slujba omului. Chimia va sprijini omul în dezvoltarea producției materiale, în combaterea foamei și mizeriei, în realizarea unor condiții civilizate de viață pentru toate popoarele lumii. Chimia reprezintă viitorul, cu condiția ca acesta să fie pașnic, ca omenirea să se înfrățească tot mai mult pe tărîmul fertil și luminos al bunei înțelegeri și al păcii".

NOI REALIZĂRI ÎN VEDEREA ÎNFĂPTUIRII CINCINALULUI ÎN PATRU ANI ŞI JUMĂTATE

În toate unităţile industriei chimice se munceşte cu entuziasm pentru traducerea în viaţă a istoricelor hotărîri ale Conferinţei Naţionale a partidului. Continuînd cu însufleţire întrecerea socialistă în cinstea celei de a 25-a aniversări a Republicii, colectivele de muncă obţin succese remarcabile. Subliniem, în primul rînd, faptul că încă din primele zile ale lunii august colectivul Grupului industrial de petrochimie-Ploieşti şi-a îndeplinit toate angajamentele anuale asumate în întrecerea socialistă. Au fost livrate, peste plan, beneficiarilor interni şi externi: 12 000 t produse aromate, 107 t polietilenă, 370 t fenol şi altele. Totodată petrochimiştii ploieşteni au realizat, numai în 7 luni din acest an, utilaje în valoare de peste un milion lei, adică tot atît cît se prevăzuse iniţial în angajamentul pe întreg anul 1972. De remarcat că, prin autoutilare, Uzina petrochimică şi Rafinăria Brazi îşi asigură peste 40% din necesarul de piese de schimb.

Larg antrenate în întrecerea socialistă pentru realizarea înainte de termen a cincinalului, colectivele uzinelor aparţinînd Grupului industrial de petrochimie-Borzeşti transpun în viaţă lozinca „Nici o maşină, nici un utilaj sub randamentul planificat" Utilizarea la maximum a capacităţii instalaţiilor şi a timpului de lucru, aplicarea planului de măsuri tehnico-organizatorice, au contribuit la realizarea unor substanţiale depăşiri la majoritatea indicatorilor planului. Astfel, în condiţiile creşterii cu 2,3% a productivităţii muncii, în 7 luni din acest an, a fost înregistrat un spor de 45 mil. lei la producţia-marfă. În perioada amintită au fost livrate peste prevederi: 247 t antidăunători, 215 t sodă caustică, 285 t fenol şi alte însemnate cantităţi de produse.

Strădaniile specialiştilor de la Borzeşti au fost încununate de succes; la ora actuală, aici, nici o instalaţie nu mai lucrează sub parametrii proiectaţi. Instalaţia de perclorvinil, care ani de-a rîndul a stat nefolosită, lucrează acum cu 10% peste capacitatea proiectată. Eforturi deosebite s-au depus şi pentru realizarea parametrilor proiectaţi la instalaţiile de fabricare a esterilor şi aminelor ai acidului 2,4 D. Atingerea cu o jumătate de an mai devreme a indicatorilor proiectaţi înseamnă, în plus, o cantitate de amine cu care se pot ierbicida culturile de pe o suprafaţă de 94 000 hectare.

Îndeplinirea angajamentelor luate în întrecerea socialistă se materializează în înfăptuiri valoroase. Pe seama reducerii consumurilor de materii prime şi utilităţi, secţia condiţionare — antidăunători de la Uzina chimică-Borzeşti a economisit la pinetox 100% importante cantităţi de terebentină, hidroxid de sodiu şi azot. Pe calea autoutilării, lucrările ce se efectuează la această uzină vor conduce la sporirea cu 1 000 t a producţiei de detoxan şi cu 1 000 t a producţiei de hexacloran.

„Chimia în slujba agriculturii" devine pe zi ce trece o realitate vie, cu largi efecte economice. Întrecerea socialistă din cadrul unităţilor care produc îngrăşăminte chimice sprijină tot mai puternic această acţiune. Astfel, încă de la 10 august colectivul combinatului de îngrăşăminte azotoase Tîrgu-Mureş a raportat îndeplinirea planului producţiei globale pe primele 8 luni ale acestui an. Valoarea producţiei globale realizate peste plan se ridică la 32,5 mil. lei, ceea ce reprezintă mai mult de 90% din angajamentul anual. S-au produs peste plan: 11 300 t amoniac, 13 700 t acid azotic, 24 800 t azotat de amoniu. Pînă la sfîrşitul anului 1972 avansul obţinut în realizarea înainte de termen a planului pe primii doi ani va fi de aproape 2 luni.

La Craiova se fabrică în prezent o treime din producţia totală de îngrăşăminte a ţării. Chimiştii combinatului răspund prin fapte concrete sarcinilor deosebite ce le stau în faţă pentru sporirea şi diversificarea producţiei. Prin buna funcţionare a instalaţiilor, prin predarea şi preluarea corectă a schimburilor, prin utilizarea integrală a timpului de lucru ei au dat peste sarcinile de plan în 7 luni şi jumătate aproape 900 t azotat de amoniu şi 550 t uree, depăşindu-şi cu mult angajamentele luate. Preocuparea pentru obţinerea unor produse noi este evidentă. În cadrul secţiei de azotat de amoniu s-a trecut la asimilarea a două sortimente de nitrocalcar. Adaptarea instalaţiei vechi pentru noul tip de produs s-a făcut, datorită soluţiilor ingenioase, cu cheltuieli extrem de scăzute prin intermediul creditelor de mică mecanizare. Tot în combinat, pe baza unei soluţii tehnice simple care a necesitat investiţii de numai 50 000 lei, s-a reuşit asimilarea în producţie a acetatului de butil pe baza acidului acetic şi a butanolului semifabricat existent în combinat. Prin intrarea în producţie a acestei instalaţii s-a reuşit acoperirea în întregime, în ţară, a necesarului existent de acetat de butil, produs extrem de important în industria lacurilor şi a vopselelor care pînă nu de mult se importa. O altă iniţiativă a specialiştilor de la Craiova este modernizarea producţiei de catalizatori pentru conversia metanului, fază importantă în obţinerea industrială a amoniacului. Noul produs poate fi utilizat în toate fabricile de amoniac din ţară, eliminînd importul extrem de costisitor. Tot în domeniul producţiei de catalizatori au fost încheiate cercetările pentru recuperarea nichelului şi vanadiului din catalizatorii uzaţi. În acest mod, se va putea renunţa la importul acestor metale necesare fabricării catalizatorilor, realizîndu-se însemnate economii valutare.

La cea mai tînără unitate de producţie a Combinatului chimic-Făgăraş — fabrica de anilină — au fost atinşi înainte de termen parametrii prevăzuţi în proiect. Anilina fabricată aici oferă o concentraţie de 99,2—99,5%, fiind solicitată la export în mai multe

țări. De altfel, chimiștii de la Făgăraș își respectă cu cinste angajamentele luate în întrecerea socialistă. Producția suplimentară realizată pînă la mijlocul lunii august a.c. se ridică la aproape 2 700 t îngrășăminte chimice azotoase, 580 t anilină, 120 t săruri organice.

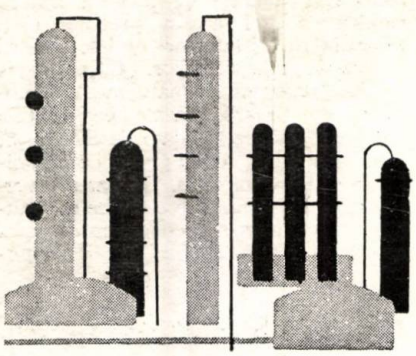
Trecînd la sectorul industriei de medicamente consemnăm fapte deosebite la Fabrica de antibiotice-Iași, al cărei colectiv a realizat încă de la începutul lunii august angajamentul valoric anual al producției globale în proporție de 140%. Au fost îndeplinite și chiar depășite angajamentele anuale de sporire a producției, la: Vitamina B_{12}, tetraciclină, antibiotice de semisinteză, streptomicină, tetraxin ș.a. Acest lucru a fost posibil datorită măsurilor luate prin introducerea de rețete îmbunătățite, precum și o mai bună organizare a muncii.

De altfel, unitățile aparținînd Centralei industriale de medicamente și coloranți au raportat realizarea cu 15 zile mai devreme a sarcinilor de plan la producția globală și marfă, productivitatea muncii înregistrînd o creștere peste prevederi de 3%. Se remarcă, totodată, preocupările pentru diversificarea producției, preocupări ce s-au materializat în fabricarea a 15 medicamente, 15 reactivi, 5 coloranți și 14 produse cosmetice și de parfumerie noi. În sprijinul producției vin și cercetătorii. Colectivul de la CHIMIGAZ — Mediaș a realizat cu două luni avans un nou produs chimic denumit Atroleina, folosit ca stimulator în industria de medicamente. Noul produs va fi industrializat la „Terapia" — Cluj.

Chimiștii de la Uzina „AZUR" din Timișoara s-au angajat să realizeze prevederile actualului plan cincinal în 4 ani și 6 luni. Măsurile stabilite în vederea atingerii acestui obiectiv, care vizează introducerea și extinderea schimbului III în toate secțiile de fabricație, punerea în funcțiune a noi instalații și utilaje realizate prin autodotare și altele, au prins viață. Ca urmare, planul pe 7 luni a fost realizat în ziua de 6 iulie, dîndu-se peste prevederi 1 400 t de lacuri și vopsele și alte produse chimice în valoare de 32,5 mil. lei.

Colectivul Uzinei de produse sodice Ocna-Mureș progresează tot mai mult în direcția utilizării mai bune a capacităților de producție, asigurării funcționării neîntrerupte a instalațiilor. Importantele modificări aduse unor instalații și utilaje le-a sporit randamentul, a făcut să crească producția de carbonat de sodiu brut cu 2 000 t peste capacitatea proiectată. Așa se face că planul de producție este ritmic depășit. În primele 7 luni s-au obținut suplimentar 2 750 t sodă caustică.

Tot în domeniul produselor sodice se cuvine să menționăm, de pildă, că zilnic media depășirilor la soda calcinată în cadrul uzinei de produse sodice Govora nu a coborît sub 25 t. Toate aceste fapte, rod al străduinței și perseverenței chimiștilor, converg spre un singur țel: realizarea cincinalului în patru ani și jumătate.



CRONICĂ

Conferința de toxicologie „medtoxchim — 72"

Între 20—24 septembrie 1972 Ministerul Industriei Chimice a organizat la Mamaia conferința „Medtoxchim-72".
Această conferință a avut ca scop un lung schimb de experiență între chimiștii toxicologi și medicii care activează în unitățile Ministerului Industriei chimice. Prin instructaje, comunicări și mese rotunde s-a urmărit atragerea unui număr cît mai mare de specialiști din unitățile de cercetare și productive la rezolvarea practică a problemelor ce se impun prin poluarea în industria chimică. Prezența unor cadre didactice de la Institutele de Medicină și Farmacie din Cluj și Timișoara, precum și a unor medici din unitățile chimice ale Ministerului Sănătății a permis adîncirea rolului medicinei preventive în combaterea poluării în mediile intra și periuzinale ale unităților Ministerului Industriei Chimice.
Deschizînd conferința Dr. C. Dumitriu a prezentat referatul „Problemele asistenței medicale și ale prevenirii îmbolnăvirilor profesionale în industria chimică". Prezentînd rolul Centrului Medical Industrial atît prin activitatea sa tehnico-științifică, cît și prin rolul de îndrumare pentru laboratoarele uzinale Dr. D. Cămînzan a expus referatul „Rolul și aportul Centrului Medical Industrial în activitatea de prevenire a îmbolnăvirilor profesionale în industria chimică". În referatul său Dr. Popa s-a ocupat de „rolul și activitatea unităților sanitare și ale laboratoarelor uzinale de toxicologie în domeniul prevenirii îmbolnăvirilor profesionale.
Dr. Marda e, a dezvoltat tema „Relațiile și colaborarea între unitățile sanitare și laboratoarele uzinale și toxicologice, precum și între acestea și alte compartimente ale întreprinderii".
Dr. I. Grigorescu a prezentat un amplu referat privind „Poluarea mediului între și periuzinal în industria chimică".
Dintre comunicările cu caracter de cercetare originală toxicologică reținem:
— Epurarea apelor reziduale cu conținut de mercur colectiv ing. N. Iacob — Centrul Medical Industrial ;
— Noxe la fabricarea concentratelor emulsionabile, autor B. Wexler — G.I.S.D. Lucrarea stabilește metode de determinare a unor noxe la tehnologii noi asimilate în țară;
— Influența unor factori nefavorabili asupra eliminării Pb din organism — autor Farm. Cosoveanu Gr. G.I.P.M.P. Lucrare cu multiple aplicații în industria anorganică, metalurgică, a auxiliarilor pentru mase plastice și prelucrare PVC;
— Analiza psihologică a activității operatorilor chimiști la fabricarea carbidului și a sărurilor de bariu. Autor R. Vlaiculescu;
— Unele aspecte ale solicitărilor și condițiilor de muncă în industria cauciucului. Autor Dr. El Dinescu — Centrul Medical Industrial;
— Dermatoza alergică la bachelită și rășini sintetice colectiv Serviciul Medical C. C.-Făgăraș.
— Paradentopatiile muncitorilor expuși la acțiunea sulfurii de carbon; autori: Dr. Măgureanu și Dr. Fl. Dumitrescu.
Dintre mesele rotunde organizate în cadrul Conferinței menționăm „Medicina muncii factor de integrare a activității sanitare cu studiul condițiilor de mediu și de muncă — colaborarea între unitățile uzinale toxicologice.
Conferința Medtoxim 72 a constituit un valoros schimb de idei și cunoștințe între specialiștii toxicologi și medicii ce activează în unitățile Ministerului Industriei Chimice.

Conferințe prezentate cu ocazia Expoziției Internaționale pentru controlul poluării atmosfcrei și combaterea zgomotului de la Jönköping, Suedia, 1—6 septembrie 1971

Culegcrea oferită de organizatorii Expoziției Internaționale de la Jönköping cuprinde textele integrale ale referatelor prezentate la consfătuirile de specialitate și ale discuțiilor pe marginea acestor referate. Abordate sub aspect legislativ-administrativ, organizatoric, tehnic și tehnologic au fost puse în discuție problemele ridicate de poluarea atmosferică în entitățile geografice, în industria celulozei, în industria energetică și siderurgică, alături de problemele generale de mediu ale industriei, problemele de mediu ridicate de traficul rutier și probleme de tehnica controlului analitic. În lumina transportului poluanților atmosferici la mari distanțe față de sursa emitentă și a acidulării crescînde a precipitațiilor atmosferice, cu efecte nocive asupra sistemelor biologice și nebiologice, se relevă necesitatea unei cooperări și coordonări pe plan internațional, care să permită, pe de o parte, crearea unei rețele de control sistematic al conținutului de poluanți în atmosferă și distribuția lor pe orizontală și verticală în funcție de condițiile meteorologice, iar pe de altă parte, elaborarea unor metode de prognoză a propagării poluanților în baza unor modele numerice. Se subliniază necesitatea unor studii extinse cu privire la interacțiunile poluanților în timpul transportului atmosferic și la criteriile biomedicale și ecologice legate de emisiunile și imisiunile de noxe.
Sub aspectul intrării în vigoare a legislațiilor cu privire la conservarea mediului, fără o bază perfect asigurată sub aspectul tehnicii de control analitic, atenția specialiștilor este concentrată asupra unor noi metode și aparate de analiză, asupra tehnicii de prelevare a probelor și a determinării distanțelor optime pentru efectuarea măsurătorilor. Cert interes prezintă grupa de cromatografe cu fotometru cu flacără, bazate pe reacțiile de chemiluminiscență date de SO_2, H_2S, NO, NO_2 și O_3, ca și grupa de β-conimetre și fotoconimetre. Dezbaterea specialiștilor din centralele electrice cu combustibil nuclear s-a concentrat asupra necesității reducerii dozei medii de poluare de la 1 Rad-om-an/MW produs la 0,5 Rad-an în prima etapă și la 0,01—0,005 Rad-an în anul 2000. Lucrările legate de centralele electrice cu combustibil lichid sau solid, industria celulozei și industria siderurgică cuprind interesante date statistice, tehnologice și economice, cu privire la poluarea atmosferei datorită acestor ramuri industriale, și la combaterea poluării pe calea epurării gazelor reziduale (desulfurarea în instalații tip Bahko sau Grillo, desulfurarea în strat fluidizat de $CaCO_3$, direct în focarul cazanului, dezodorizarea rezidiilor prin distilare, desprăfuire în sisteme uscate sau umede de mare eficiență) ca și pe calea schimbării tehnologiilor de fabricație (circuite închise în industria celulozei, obținerea oțelului direct din minereu, reducerea numărului de procese de încălzire la prelucrarea oțelurilor, realizarea proceselor de combustie cu emulsie de ulei-apă etc). Reflectînd relația om-uzină, dezbaterile legate de problemele proiectării industriale abordează modul de organizare al halelor industriale și al locului de muncă în funcție de ansamblul factorilor de stress, cu un accent deosebit asupra controlului zgomotului industrial, sub aspectul nivelului sonor, al frecvenței, al nivelului însumat, ca și al metodelor de combatere a acestuia.
Relația om-mediu urban, discutată sub aspectul zgomotului și poluării datorită traficului rutier și fluvial, este prezentată sub aspectul rezultatelor cercetărilor efectuate în acest domeniu, al propunerilor de ordin legislativ — administrativ și tehnic, cu privire la organizarea zonelor de locuit și al creării unor vehicule silențioase (cu o emisie de cel mult 10—15 d B A) și nepoluante, fie prin perfecționarea motoarelor sau dotarea cu silențiatoare și filtre a motoarelor vehiculelor de tip clasic, fie prin crearea unor noi tipuri de vehicule.
În mod deosebit se subliniază necesitatea cooperării pe plan internațional în vederea alegerii judicioase a soluțiilor și pentru a evita ca efecte salutare adoptate într-un sector să aducă prejudicii în alt sector, asigurînd în același timp o rentabilitate optimă sub aspect socio-economic.

Combaterea zgomotelor — problemă umană și sarcină socială

În luna mai 1972 s-a ținut la Dresda al VII-lea congres al Asociației Internaționale contra Zgomotului (ACIB), care a pus în evidență problemele importante actuale ale combaterii zgomotelor. Se prezintă măsurile și legislația introdusă în RDG în ultimii doi ani în acest scop. Se arată limitele admise pentru nivelul sonor în desfășurarea diferitelor activități, în spații de locuință și sociale, cele admise pentru diverse mijloace de locomoție, precum și în diverse tipuri de aglomerații. Se indică, de asemenea, unitățile de măsură introduse prin TGL 10 687.
Se prezintă activitatea comisiei „Combaterea zgomotelor în industria chimică", cu scopul de a sprijini diversele instituții chimice la îndeplinirea obligațiilor legale.

◇ ◇ ◇ ◇

I. V. Nicolescu şi Olga Şerban

Natura centrilor activi care intervin în reacţia de disproporţionare catalitică a olefinelor*

Reacţia de disproporţionare catalitică a olefinelor a fost semnalată de Banks şi Bailey în 1964 [1]. Autorii au studiat disproporţionarea propenei în prezenţa **catalizatorului** hexacarbonil de molibden pe suport de alumină. În general prin disproporţionare olefinele sînt transformate în homologi superiori şi inferiori. Din propenă rezultă, de exemplu, ca produse principale etena şi *n*-butene.

Reacţia oferă posibilitatea chimizării complexe a olefinelor de la piroliză dezvoltîndu-se astfel baza de materii prime pentru industria petrochimică [2, 3].

Catalizatorii folosiţi pentru reacţia de disproporţionare sînt: oxizi de molibden — cobalt pe suport de alumină [4—9], oxid de wolfram pe silice [10—13], oxid de reniu [14—15], oxizi de lantan, staniu, osmiu suportaţi pe alumină [16] sau pe fosfaţi (Al, Zr, Mg, Ca). Ca **promotori** s-au folosit hexacarbonili [17], oxid de cobalt sau sulfuri [13]. În ultimul timp s-au întrebuinţat în calitate de catalizatori şi zeoliţi sintetici [18].

Studiile de disproporţionare au permis să se ajungă la anumite concluzii în ceea ce priveşte efectele temperaturii, timpului de contact, prezenţa altor olefine în reactant, cît şi natura catalizatorului.

În cele ce urmează se vor prezenta date referitoare la disproporţionarea olefinelor pe diverşi catalizatori în funcţie de parametri amintiţi, cît şi cîteva aspecte ale mecanismului de reacţie.

Un studiu mai amănunţit al procesului de disproporţionare a propenei şi *n*-butenei s-a efectuat utilizînd catalizatorul $CoO—MoO_3—Al_2O_3$ [19] cu compoziţia: 30% CoO; 11% MoO_3; 86% Al_2O_3.

Reacţiile s-au efectuat într-un reactor cu strat fix de catalizator la presiunea de 14—70 atm.

În cazul disproporţionării propenei [20] conversia este puternic influenţată de temperatură, şi anume creşte de la 18% la 90°C, la 43% la 200°C. La temperaturi mai ridicate conversia scade.

Disproporţionarea butenei — 1 [19] în raport cu temperatura rezultă din figura 1.

În această reacţie alături de disproporţionare rezultă şi produse de izomerizare, de exemplu trecerea butenei-1 în butenă-2.

Un alt parametru care influenţează mersul reacţiei este timpul de contact. Urmărindu-se variaţia distribuţiei produselor principale (etenă şi butene) la disproporţionarea propenei în funcţie de timpul de contact se observă o scădere a cantităţii de butenă-1 (fig. 2) cu creşterea timpului de contact.

Studiindu-se disproporţionarea butenei-1 pe acelaşi catalizator $CoO—MoO_3—Al_2O_3$ s-a constatat că la timp de contact mic selectivitatea pentru etenă şi hexenă creşte.

Un alt catalizator care a dat rezultate interesante în reacţia de disproporţionare a propenei este $WO_3—SiO_2$.

Urmărindu-se influenţa concentraţiei WO_3 în catalizator s-a observat că conversia propenei creşte (40%) cu creşterea concentraţiei de WO_3 (pînă la 8%).

Reacţiile de disproporţionare pe acest catalizator s-au efectuat între 200—500°C, iar presiunea a variat între 1—30 atm.

Este interesant de menţionat, că în majoritatea cercetărilor efectuate asupra disproporţionării olefinelor cu $C_4—C_6$, se remarcă prezenţa reacţiilor de izomerizare [21] prin migrarea dublei legături după cum rezultă din figura 3.

Izomerizarea maximă se observă la trecerea α-olefinelor în β-olefine.

Interesantă este şi varianta reacţiei de disproporţionare cunoscută sub denumirea de „etenoliză" adică reacţia dintre două olefine diferite.

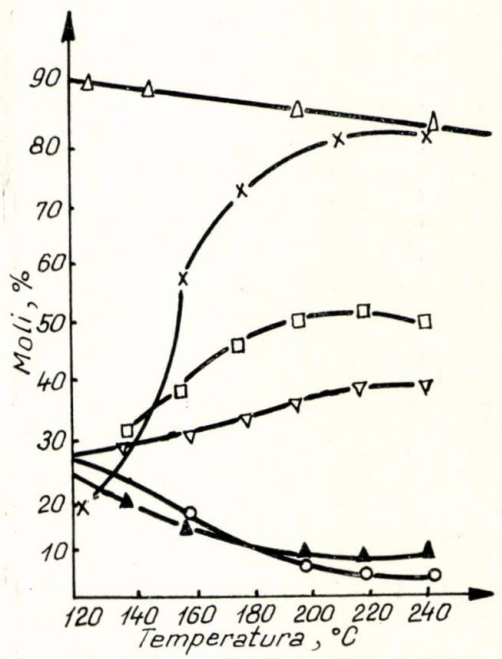


Fig. 1. Disproporţionarea butenei-1 în funcţie de temperatură. Catalizator $CoO—MoO_3—Al_2O_3$. Presiune atm.; $V_v = 2\,000\ h^{-1}$:
○ — etenă; ▲ — hexenă; ▽ — pentenă; □ — propenă; × — butenă-2 în produs butenic; Δ — butenă-2 la echilibru.

* Lucrarea a fost prezentată la Simpozionul „Fizica şi chimia catalizatorilor" Piteşti, septembrie, 1971.

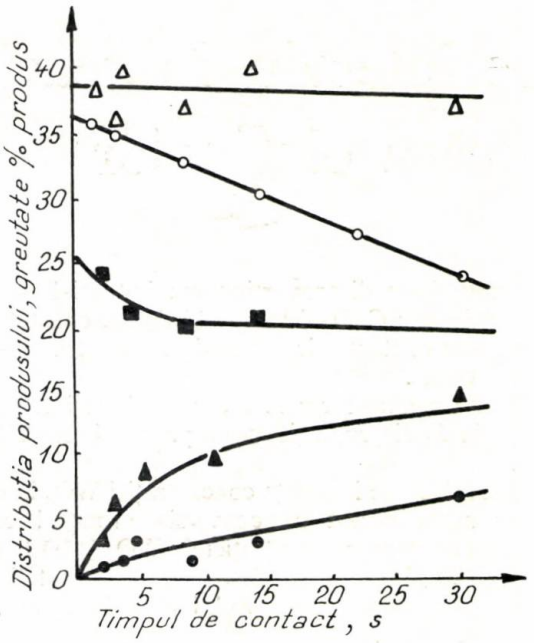


Fig. 2. Distribuția produșilor în funcție de timpul de contact. Catalizator: $CoO—MoO_3—Al_2O_3$. T = 160 °C; pres. = 3 atm.

● — butenă-;1 ▲ — pentene + reziduu; ■ — butena-*2 cis*; ○ — etenă; Δ — butenă-*2 trans*.

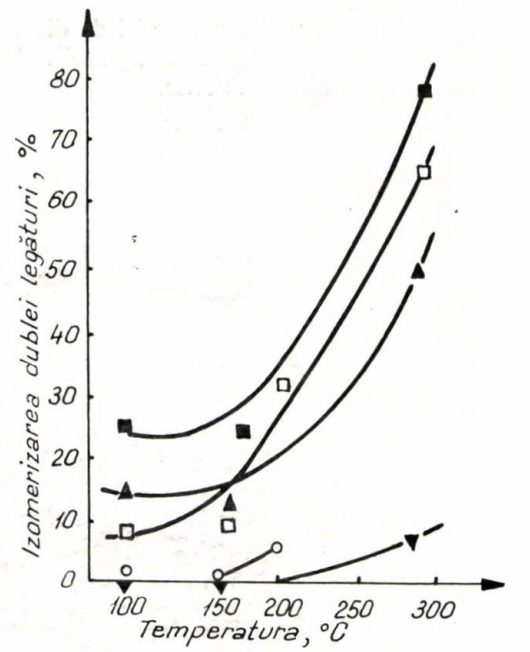


Fig. 3. Efectul temperaturii asupra izomerizării. Catalizator: $CoO—MoO_3—Al_2O_3$ [21].

□ — butenă-1 la butenă-2; ○ — butenă-2 la butenă-1; ▲ — pentenă-1 la pentenă-2; ▼ — pentenă-2 la pentenă-1; ■ — hexena-1 la alte hexene.

De exemplu s-a arătat că se pot obține randamente și selectivități deosebite în 3-metil butenă-1 și propenă din etenă și 4-metil pentenă-2 pe catalizatori pe bază de oxid de reniu [22].

Mecanismul reacției de disproporționare

În literatură se cunosc puține studii cinetice [23] și termodinamice [24] referitoare la reacția de disproporționare catalitică a olefinelor.

Datele cinetice sînt în favoarea mecanismului care admite interacția moleculelor din faza gazoasă cu moleculele adsorbite. Acestea sugerează că suprafața catalizatorului este saturată la presiuni variind între 20—60 atm., iar viteza reacției la o anumită temperatură este controlată de viteza cu care molecula reactivă, trece prin diversele porțiuni ale suprafeței catalizatorului.

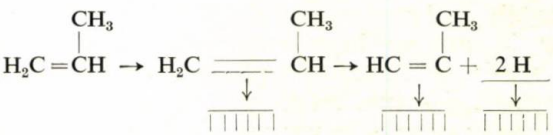
S-a constatat că energia de activare pentru reacția de disproporționare este de 21,6 și 18,6 Kcal/mol pentru doi catalizatori diferiți.

Calculîndu-se constantele de echilibru pentru presiuni de o atmosferă și 30 atmosfere s-a constatat că acestea sînt aproximativ egale, ceea ce demonstrează că reacția de disproporționare nu este prea mult influențată de presiune.

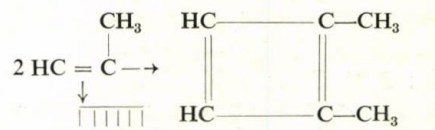
Presiunea ridicată micșorează însă depunerea de cărbune pe catalizator.

Asupra mecanismului reacției de disproporționare se menționează ipoteza care consideră formarea unui intermediar ciclic de patru atomi de carbon numit quasi ciclobutan prin unirea a două duble legături din olefinele rectante [19, 20; 25—30].

În primul stadiu olefina se adsoarbe pe suprafața catalizatorului printr-o legătură π avînd loc concomitent eliminarea a doi atomi de hidrogen:

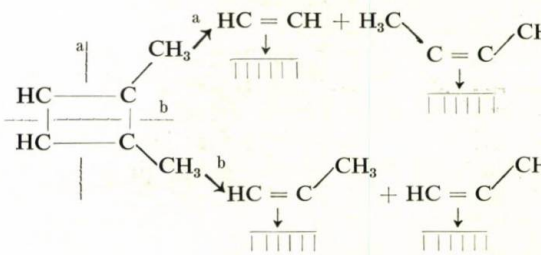


Se formează apoi un intermediar printr-un mecanism de patru puncte, de tipul 1,2-dimetilciclobutadienic adsorbit pe suprafața catalizatorului:



Intermediarul se formează prin interpătrunderea orbitalilor individuali p_z ai atomilor de carbon ai ciclului, cu orbitali „*d*" ai componentei metalice din catalizator.

În continuare intermediarul format se descompune pe direcțiile indicate prin liniile punctate; direcția „*a*" asigură formarea produselor de reacție:



După recombinarea cu hidrogenul din (1) se desorb produsele de reacție: etenă, butenă-2 și propenă.

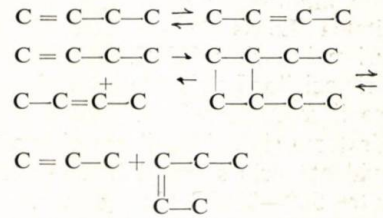
În ipoteza unei selectivități optime a catalizatorului din propenă rezultă cantități aproximativ echivalente de butenă și etenă.

Procentul de butenă-1 în amestecul de reacție este aproximativ zero la timp de contact foarte scurt.

În cazul disproporționării butenei-1 este necesară și etapa de izomerizare prin migrarea dublei legături.

În schema simplificată de mai jos se prezintă mecanismul reacției de disproporționare a butenei-1.

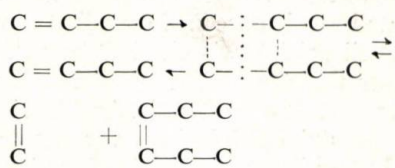
Procesul începe cu etapa de izomerizare, urmată de etapele de formare a ciclului butanic, descompunerea ciclului și desorbția produselor principale rezultate: propene și pentene.



(4)

(5)

În ipoteza cînd nu se produce izomerizarea butenei, procesul se petrece după schema:



(6)

Reacția a două molecule de butenă-1 va produce etenă și hexenă. De obicei randamentul acestei reacții, formarea hexenelor este redusă.

Pentru a mări selectivitatea catalizatorului în sensul formării olefinelor cu număr mai mare de atomi de carbon, fără izomerizarea olefinei rectante, se impune o mai bună cunoaștere a structurii centrilor activi care intervin, în reacție cît și a posibilităților de a modifica formarea și structura acestor centri.

Acest aspect al problemei care prezintă și interes aplicativ, în scopul sintezei olefinelor liniare necesită o analiză mai aprofundată a interdependenței dintre speciile centrilor activi ai catalizatorului și selectivitatea lui în raport cu direcțiile și cu etapele principale ale procesului: izomerizarea și formarea ciclului de patru atomi de carbon.

Influența gradului de izomerizare a catalizatorului $CoO—MoO_3—Al_2O_3$, s-a urmărit prin otrăvirea lui cu ioni de sodiu [19].

S-a observat o scădere a selectivității catalizatorului pentru izomerizare, avînd drept consecință creșterea cantității de etenă și hexenă în produsul de reacție.

Conversia butenei a fost însă limitată.

Aceste experiențe confirmă caracterul acid al centrilor care intervin în reacția de izomerizare.

Discuții și date experimentale

După cum s-a arătat reacția globală de disproporționare a olefinelor cuprinde reacții de izomerizare, de formare a intermediarului ciclobutanic, care necesită o orientare specifică a moleculelor pe suprafață, de scindare a acestui intermediar, prin ruperea unor legături C—H și, în final, de adiție a atomilor de hidrogen adsorbiți.

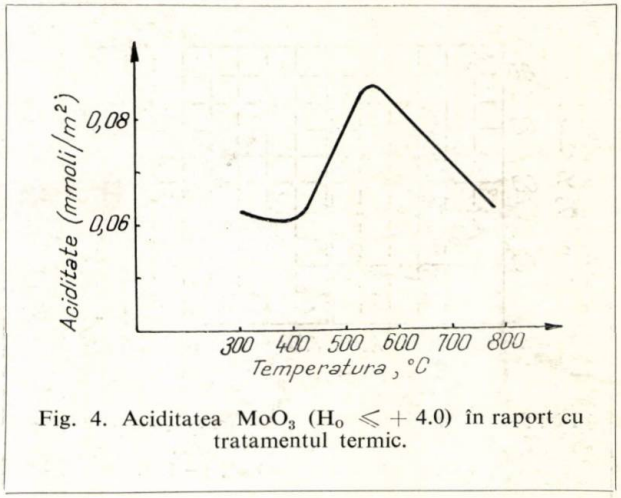


Fig. 4. Aciditatea MoO_3 ($H_o \leqslant +4.0$) în raport cu tratamentul termic.

Această evoluție a complexului catalitic activat, format în prim stadiu, necesită prezența unor centri activi specifici, cît și o anumită geometrie a lor.

În studiile menționate, majoritatea autorilor consideră participarea la reacție a centrilor activi specifici componentei metalice pe catalizator, îndeosebi în cazul catalizatorilor pe bază de MoO_3—CoO sau WO_3.

Este totuși necesar să se considere că un rol important în explicarea mecanismului de reacție trebuie acordat și centrilor acizi ai catalizatorilor, care favorizează în principal reacțiile de izomerizare.

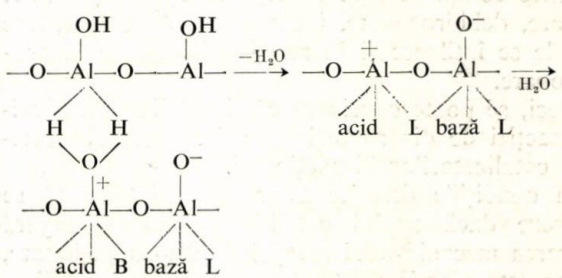
Asupra acestui aaspect literatura de specialitate face prea puține precizări.

Centrii acizi din catalizatorii studiați pot fi generați de oxidul metalului greu reductibil dintre componentele active, în cazul respectiv MoO_3, sau de suportul utilizat: Al_2O_3 sau zeoliți sintetici.

Se știe că MoO_3 calcinat între 450—550°C posedă o slabă aciditate pusă în evidență prin titrare cu amine [31] în prezența unui indicator cu $Ho \leqslant +4.0$ după cum rezultă din figura 4.

Acești centri acizi care indică prezența unor ioni de molibden în stare superioară de oxidare pot genera eventual reacții de izomerizare.

Alumina activă (γ sau η) posedă o aciditate intrinsecă puternic determinată de prezența centrilor acizi (tip Lewis) atomi de aluminiu incomplet coordinați, procente mai reduse de centrii acizi donori de protoni (tip Brönsted), cît și centre baze Lewis. Acești centri se formează prin deshidratarea aluminei, conform următoarei scheme:



(8)

Componenta metalică, oxidul unui metal tranzițional oferă catalizatorului centrii specifici caracterului „*d*" ai metalului respectiv.

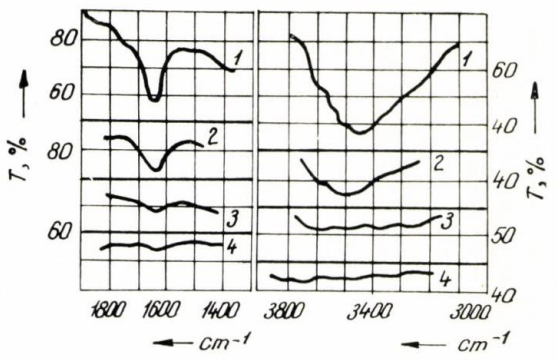


Fig. 5. Spectre I.R. a Al_2O_3 — SiO_2 în raport cu tratamentul termic:
1 — 500°; 2 — 600°; 3 — 700°; 4 — 800°.

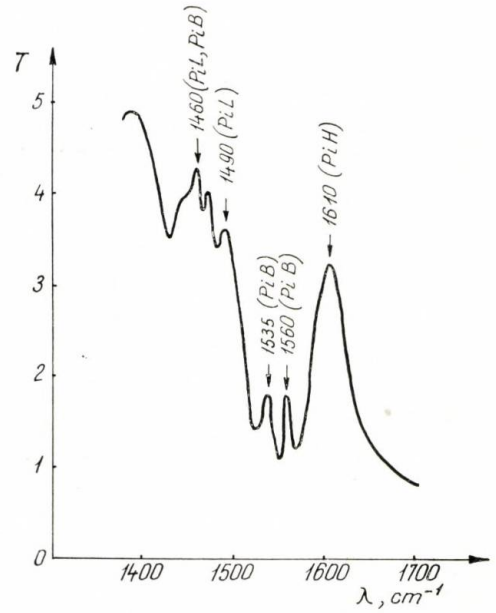


Fig. 6. Spectre I.R. Piridina adsorbită pe catalizatorul Al_2O_3—SiO_2.

Cuplul format din centrii cationi din oxidul metalic, plus centrii suportului, pot constitui formația catalitic activă a catalizatorului de disproporționare.

Astfel de cupluri, din catalizatorii bifuncționali sînt specifice catalizatorilor care realizează procese catalitice complexe care cuprind reacții parțiale, de: ciclizare, dehidrogenare, izomerizare. Aceste procese parțiale se întîlnesc și în reacția globală de disproporționare.

Deci, se poate considera că și catalizatorii specifici reacției de disproporționare fac parte din categoria catalizatorilor bifuncționali.

În condițiile descrise a prezentat interes să se precizeze dacă cuplul catalitic menționat asigură realizarea mecanismului reacției de disproporționare, sau această reacție poate fi realizată și de catalizatorii care nu conțin componente oxizi ai metalelor de tranziție, sau din grupa VI ci numai centrii acizi.

Cu alte cuvinte, dacă catalizatorii acizi solizi pot realiza etapele indicate în schema mecanismului reacției de disproporționare.

Pentru aceasta autorii prezentei lucrări au studiat reacția de disproporționare a propenei în prezența catalizatorului de alumosilice cu 25% Al_2O_3 utilizat în instalația industrială de cracare catalitică a motorinei.

Reacția a fost studiată în intervalul de temperatură cuprins între 240—340°C și la viteză volumară constantă 150 h^{-1}.

Aciditatea diferențială a catalizatorului s-a realizat prin tratamente termice între 500—800°C.

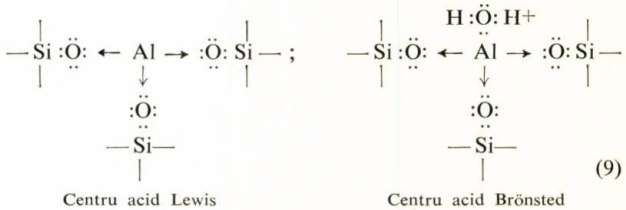
Se știe că aciditatea Brönsted predomină în catalizatorul de alumosilice calcinat între 450—600°C, iar actiditatea Lewis în catalizatorii calcinați la temperaturi mai mari ca 600°C. De asemenea concentrația și tăria acizilor Lewis este determinată de gradul de dehidroxilare a suprafeței.

Deshidratarea și dehidroxilarea alumosilicei a fost pusă în evidență prin spectrul I.R. al catalizatorului calcinat între 500—800°C din figura 5.

Se constată dispariția bandei de la 1 400—1 800 și 3 000—3 800 cm^{-1} caracteristică hidroxililor legați, o dată cu creșterea temperaturii de tratament termic. Acești catalizatori posedă în realitate o aciditate dublă: centrii acizi Lewis cît și Brönsted. Raportul de concentrație este diferit și este determinat de temperatura de tratament termic. Astfel, prin adsorbția în absența aerului a piridinei sub vacuum de 10^{-5} mm Hg pe alumosilice calcinată la 600°C urmată de desorbția piridinei adsorbită fizic se obține spectrul I.R. din figura 6.

Acest spectru pune în evidență atît liniile caracteristice centrilor acizi Lewis, 1 460 și 1 490 cm^{-1}, cît și centrii Brönsted la 1 540 și 1 560 cm^{-1}.

Se consideră că acești centrii nu se diferențiază structural. Diferența dintre ei este determinată de gradul de hidratare sau de hidroxilare a suprafeței.



(9)

În figura 7 se prezintă rezultatele referitoare la activitatea alumosilicei în raport cu tratamentul

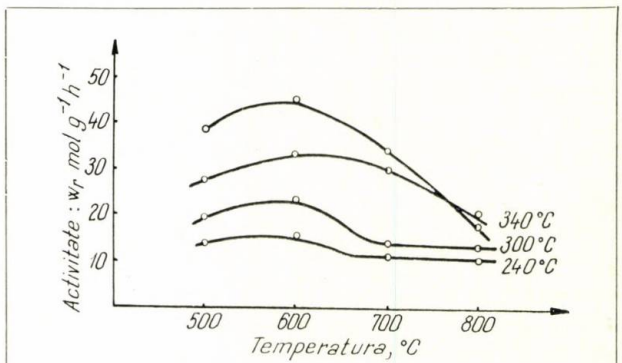


Fig. 7. Activitatea catalizatorului Al_2O_3—SiO_2 în reacția de disproporționare în funcție de tratament termic.

termic al catalizatorului în reacţia de disproporţionare a propenei, temperatura de reacţie variind între 240—340°C.

Activitatea s-a exprimat ca viteză globală a reacţiei W, mol. g^{-1} (catalizator). h^{-1} considerînd reacţia globală de ordinul 1; desfăşurarea reacţiei deducîndu-se din conversia propenei.

Din analiza curbelor de reacţie din figura 7 se poate face următoarele observaţii:

a) Catalizatorul de Al_2O_3—SiO_2 realizează în condiţii acceptabile reacţia de disproporţionare a propenei.

b) Activitatea maximă o prezintă catalizatorii calcinaţi la temperaturi cuprinse între 500—600°C. Pentru temperaturi mai mari de calcinare a catalizatorului, activitatea scade fără a se anula.

Dehidroxilarea avansată a suprafeţei are drept consecinţă scăderea activităţii catalizatorului.

Din figura 8 rezultă proprietăţile puternic izomerizante ale catalizatorilor. În toate condiţiile de tratament termic a catalizatorilor randamentul în butenă-2 este superior butenei-1.

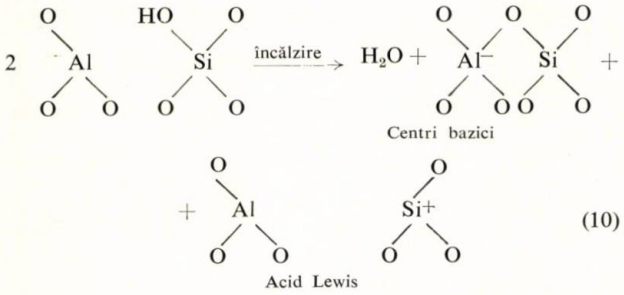
Aceste observaţii duc la ipoteza că la reacţia de disproporţionare pe Al_2O_3—SiO_2 participă cuplul de centrii activi donor de protoni + acceptor de electroni, cu preponderenţa centrilor protonici.

Acest cuplu de centri activi favorizează reacţiile de izomerizare, cît şi de formare a ciclului de patru puncte.

Periodicitatea destul de regulată a centrilor Brönsted şi Lewis în reţeaua alumosilicei, asigură geometria centrilor activi necesară formării complexelor activate intermediare în procesul disproporţionării.

Este posibil ca la reacţie să participe şi centrii baze Lewis care se formează prin deshidratarea alumosilicei la temperaturi mai mari de 500°C. Ceea ce ar fi în acord cu maximul de activitate obţinut în cazul catalizatorului calcinat la 600°C.

Se cunoaşte că prin deshidratare se pot forma pe suprafaţa Al_2O_3—SiO_2 baze Lewis, cît şi acizi Lewis, conform cu schema:



(10)

Deci pe suprafaţa Al_2O_3—SiO_2 independent de tratamentul termic pot coexista trei specii de centri activi acizi:

— centri Brönsted;
— centri baze Lewis;
— centri acizi Lewis.

Este posibil ca acest ansamblu de centri activi într-un raport determinant de concentraţie să constituie factorul de activitate al Al_2O_3—SiO_2 în reacţia de disproporţionare a olefinelor, fără intervenţia altei componente, oxid metal tranziţional.

Aşa se explică că alumina activă care posedă un raport diferit de centri acizi, şi în deosebi nu posedă

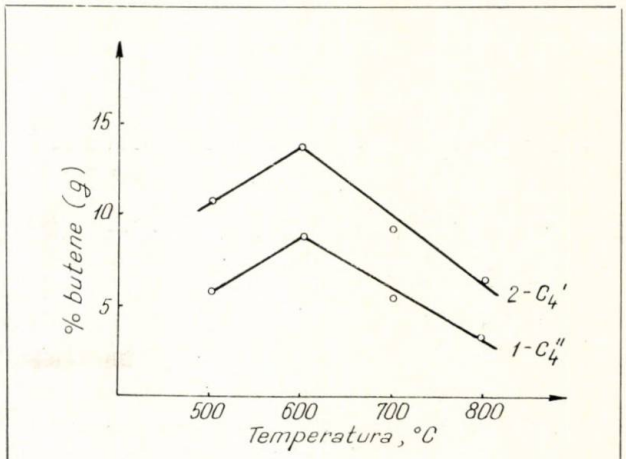


Fig. 8. Efectul tratamentului termic al catalizatorului asupra reacţiei de izomerizare.

centri Brönsted prezintă o activitate minimă faţă de această reacţie, după cum a rezultat din experienţele noastre.

În concluzie se poate presupune că activitatea catalizatorilor pentru reacţia de disproporţionare a olefinelor este determinată de un ansamblu de centri activi: centri cu proprietăţi acceptor donoare de electroni, cît şi centri acizi protonici. Raportul de concentraţie şi de echivalenţă dintre aceşti centri, asigură conversia şi selectivitatea crescută a catalizatorilor.

Bibliografie

1. Banks R. L. şi Bailey, G. C. În: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 3 (3), 1964, p. 170—173.
2. Johnson, P. H. În: Hydrocarbon Process **46**, 4, 1967, p. 149.
3. * * * Pnillip Petrolum Co Gidrocarbon Process **46**, 1967, p. 232.
4. Banks, R. L., Patent Belgian 620440, 1963, C. A. 5985990, 1963.
5. Banks, R. L,. Patent Belgian 633418, 1963, C. A. 61, 1964. p. 1690,
6. J. Roy Sampson, J. David (Imperial Chemical Ind. Ltd.) Ger. offen 1,808,459 (Cl.CO 7e), 1969, Britt. appl., 15 nov., 1967.
7. Marsheck M., Robert (Phillips Petrol Co) Britt. 1,128,091 (Cl. Co 7c) (1968), App. 16 mart. 1966.
8. Wilson T. Reagan, G. Lewis Larson — Phillips Petrol Co: U.S. 3,346,661 (Cl 260—683), oct. 10, 1967, app., iunie 4, 1964.
9. Turner, L. Hofman, E. J. Brandsaw C. C. P. — Pat. Eng. 1056980, 1967.
10. Heckelsberg, L. F. Banks, R. L. Bailey G. C. — În: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 7 (1), 1968, p. 29—31.
11. Heckelsberg, L. F., U.S. 3, 365513 (Cl 260), 683, 1968.
12. Heckelsberg, L. F., Fr. 1,562,397 (Cl Co7c Bo lj), 1969.
13. Heckelsberg, L. F., Banks, R. L. Bailey G. C. — În: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **8** (3), 1969, p. 259—261.
14. Brandshaw C. P. (Brit. Petrol. Co) Ger. offen. 1,900,490 (ClCO7c-Bolj) (1969), C.A. 71, 907663 n, 1969.
15. Howman, J. Eric Mc. Grath. Brian P. (Brit. Petrol Co) Brit. 1,123,500 (Cl Co 7 c 7), 1968.
16. Turner, L. Keith. V. W. Brit. 1,096.200 (Cl CO 7 c), 1967.
17. Williams, K. V. Turner, L. Brit. 1116243, 1968, C.A. 69 29 085, 1968.
18. Lipidus L., Isacov I. E., Samorocova P., Mihacev N. M. şi I. T. Eidus În: Iz. Acad. Nauk, **8**, 1673, 1971.
19. Brandshaw, C. Howman P., Turner E. J. L. În: J. of. Catalysis **7**, 1967, p. 269—276.
20. Atlas, V. V., Pisman, I. I., Dalin, M. A. În: Khim. Prom. **44** (8), 1968, p. 581—582.
21. Banks, R. L., Josef, R., Kenton, Fr. 1,560,086 (Cl.Co7c), 1969.
22. Devenport, W. H., Kollonitsch, V. Ch. A. Kleine, În: Ind. Eng. Chem., **60**, nr. 11, 1968, p. 10.
23. Begley, J. W., Wilson R. T. În: J. of. Catalysis **9**, nr. 4, 1967, p. 375—395.
24. Atlas V. V., Pisman, I. I. Bahleshi În: Neftechimia A. M. 5, 1969, p. 30—31.
25. Mol, J. C. Mouljin, J. A., C. Boelhouwer În: J. of Catalisis 11, 1968, p. 87—88.
26. Fitzpatrick, J. D. Watts, L. Emerson, G. F. Pettit R. În: J. Am. Chem. Soc. **87**, 1965, p. 3254.
27. Crain D. L. În: J. of Catalysis 13 (1), 1969, p.
28. Banks R. L., Regier R. B., În: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **10** (1) 1971, p. 46—51.
29. Mol, J. C. Moulijn, Z. A. Boelhouwer, C. În: Chemical Comm. **11**, 1968, p. 633.
30. Woody F. L., Lewis, M. J. Wills, G. B. În: J. of Catalysis **14** (4), 1969, p. 389.
31. Pernicone N., Liberti, G. Ersine, L. Intern. Congr. Catalisis 4 th. Moscow „Preprints of Paper", nr. 21, 1968.

I. Braşoveanu şi I. Vartolomei

Distribuţia după dimensiune a cristalitelor şi activitatea catalitică pentru catalizatorii de conversia oxidului de carbon*

Printre parametrii ce caracterizează starea fazelor constituente ale catalizatorilor solizi, un rol hotărîtor revine dimensiunii cristalitelor.

Dintre tehnicile cu cele mai bune rezultate pentru determinarea valorii acestora, pe prim plan se situează difracţia razelor X. Pe această cale se pot obţine date cu privire la distribuţia după dimensiune a cristalitelor.

1. Principiul de lucru

Dacă prin g (θ) se notează funcţia de lărgire instrumentală, prin f (θ) funcţia de lărgire datorită exclusiv dimensiunii cristalitelor şi prin h (θ) profilul observat al unui maxim de difracţie (hkl), al probei, între aceste mărimi există relaţia (1):

$$h(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\theta')\, g(\theta - \theta')\, d\theta' \qquad (1)$$

Această integrală de convoluţie ce descrie efectul mărimii cristalelor asupra profilului de difracţie al razelor X, îşi explică forma prin aceea că, undele primare sînt finite, iar montajele experimentale oricît ar fi de perfecte, prezintă o oarecare divergenţă [2].

Pentru o radiaţie primară perfect monocromatică, profilul $h(\theta)$ dă direct efectul de lărgire datorit dimensiunii cristalitelor, deoarece contribuţia instrumentală se reduce la o linie. Matematic, aceasta înseamnă că funcţia $g(\theta)$ este descrisă de o funcţie Dirac şi ecuaţia (1) devine:

$$h(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\theta')\, \delta(\theta - \theta')\, d\theta \equiv f(\theta) \qquad (2)$$

Practic, funcţia de lărgire instrumentală dă o contribuţie finită şi trebuie cunoscută pentru a putea determina pe $f(\theta)$. În general funcţia instrumentală este convoluţia mai multor funcţii [3]. Dacă însă în formula (1) înlocuim pe $f(\theta)$ cu o funcţie Dirac, se obţine $g(\theta)$, ceea ce înseamnă a măsura profilul de difracţie pe pulberi cristaline cu dimensiunea peste 10 000 Å.

Pentru determinarea repartiţiei cristalitelor după mărime s-a introdus o funcţie de repartiţie N(t) care este dată de relaţia [4, 5]:

$$N(t) = C \frac{d^2 F_r(t)}{dt^2} \qquad (3)$$

unde: $F_r(t)$ este partea reală a transformatei Fourier a convoluţiei;

t — numărul de distanţe interplanare în direcţia perpendiculară planului reticular ce a dat naşterea maximului de difracţie şi este un număr real care, înmulţit cu distanţa interplanară dă mărimea adevărată a cristalitei pe acea direcţie;

C — o constantă.

Partea experimentală

Metoda a fost aplicată la două tipuri de catalizatori pe bază de magnetită.

Din fiecare tip de catalizator, după încercările de activitate, s-au făcut mai multe probe cilindrice cu diametrul de 0,3 mm. Probele astfel preparate au fost montate în camere Dabye-Scherrer cu diametrul de 57,3 mm. Pe röntgenogramele lor, la ambele tipuri de catalizatori, au apărut numai liniile specifice magnetitei. Röntgenogramele s-au realizat cu radiaţia Cr Kα, pe un aparat URS-60, echipat cu tuburi BSV-2, la o tensiune anodică de 28 kV şi un curent anodic de 14 mA, folosind un film STRUCTURIX D 10.

Pentru determinarea lui $g(\theta)$ s-a folosit drept etalon, pulbere de magnetită dintr-o mostră special preparată. Trasarea maximelor de difracţie s-a făcut

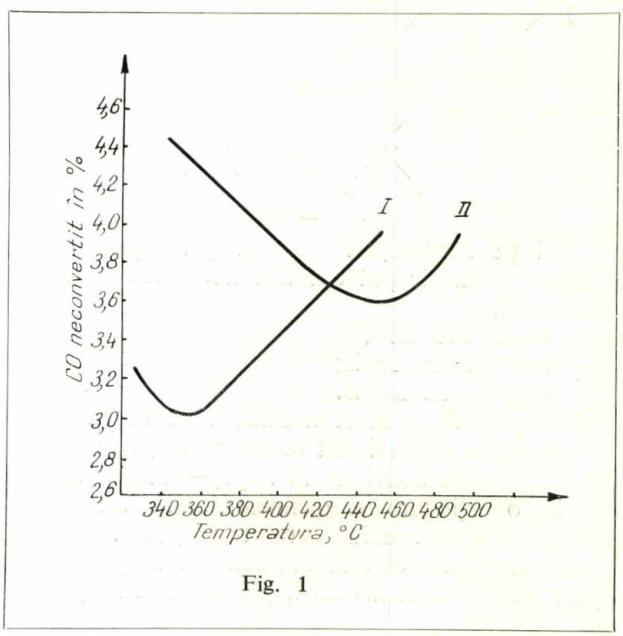


Fig. 1

* Lucrare prezentată la cel de al II-lea Simpozion de cataliză, Sinaia 4—5 noiembrie 1971.

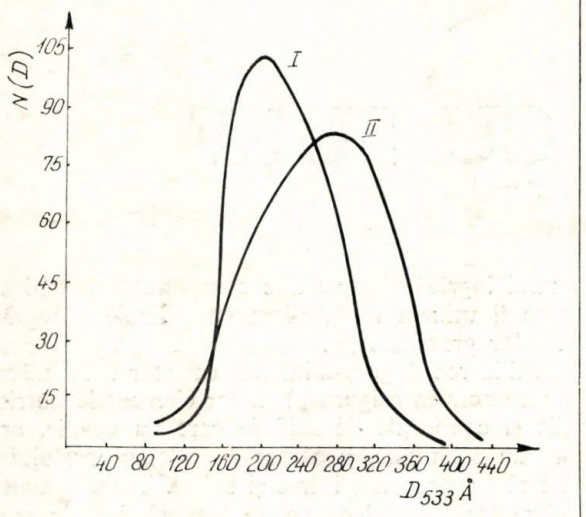


Fig. 2

cu ajutorul unui microfotometru înregistrator MF-4, iar pentru transformarea înnegririlor s-a folosit o scală de intensitate realizată pe acelaşi tip de film [6].

Pentru calculul numeric al transformatelor Fourier, s-a împărţit distanţa unghiulară pentru care intensitatea maximului a fost diferită de zero în 48 de părţi, iar valorile funcţiilor $A\sin x$ şi $A\cos x$ au fost luate din tabele speciale [7]. Calculele derivatelor secunde s-a făcut cu ajutorul unor polinoame de aproximare [8].

Operaţiile numerice propriu-zise au fost făcute cu un calculator electronic de birou Hewlett-Packard 9 100 A. Rezultatele testelor de activitate pentru cele 2 tipuri de catalizatori sînt redate în figura 1.

În figura 2 sînt date curbele de distribuţie după dimensiunea cristalitelor, pentru maximul (533) al magnetitei, pentru cele două tipuri de catalizatori.

Concluzii

Lucrarea pune în evidenţă corelaţia între funcţia de repartiţie a cristalitelor după dimensiune şi activitatea unor catalizatori preparaţi pe căi diferite.

De remarcat că, precizia de obţinere a funcţiei de repartiţie este puternic afectată de operaţiile de derivare. Pentru înlăturarea acestui neajuns se poate aplica o altă metodă elaborată de Hossfeld şi Oel [2], care presupune neapărat utilizarea unui calculator.

Totuşi, metoda folosită, deşi laborioasă, îşi păstrează importanţa, deoarece pentru obţinerea de informaţii cu privire la distribuţia după dimensiune a cristalitelor, nu este implicată aparatura specială de calcul şi poate fi utilizată şi de laboratoarele mai puţin dotate.

Bibliografie

1. Kitaigorodschi, A., Analiza röntgenostructurală a corpurilor amorfe şi a celor cristalizate în cristale mici. Moscova, 1952, (l. rusă).
2. Hossfeld, F. şi Oel, H. J. În: Z. Angew Phys, **20**, (6), 1966.
3. Klug, H. P. şi Alexander, L. E. X-Ray Difraction Procedures. John W. Wiley, New York, 1966.
4. Waren, B. E. şi Averbach, B. L. În: J. Appl. Phys **21**, 1950, p. 595.
5. Warren, B. E. şi Averbach, B. L. În: J. Appl. Phys. **23**, 1952, p. 497.
6. Braşoveanu, I., Ioviţă, V. şi Ioviţă, C. Influenţa dimensiunii pentru conversia oxidului de carbon cu vapori de apă, la înaltă temperatură pe sistemul catalitic $Fe_3O_4 - Cr_2O_3$ (sub tipar).
7. Mirkin, L. I. Handbook, of X-Ray Analysis of Polycristalline Materials, New-York, 1964.
8. Andre Angot, Complemente de Matematici, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.

I. Gh. Constantinescu şi Irina Constantinescu

ÎNGRĂŞĂMINTE CU SULF

Cercetările întreprinse în ultimii ani, au arătat că sulful este un element principal şi alături de azot, fosfor, potasiu, calciu, magneziu, influenţează în mod hotărîtor procesele de nutriţie a plantelor.

Sulful serveşte la formarea unor amino-acizi, pe baza cărora sînt sintetizate proteinele. De asemenea, sulful contribuie la existenţa unor sisteme de enzime necesare plantei.

Pînă nu demult, sulfului ca element nutritiv nu i s-a acordat importanţa cuvenită, pentru că multe îngrăşăminte administrate plantelor conţin sulf în cantităţi suficiente (Tabela 1) [1].

În ultimii ani datorită unui complex de factori, ca: dezvoltarea intensivă a agriculturii, care a impus folosirea unor noi tipuri de îngrăşăminte concentrate al căror conţinut în sulf este foarte scăzut, poluarea mereu crescîndă a atmosferei, care a impus introducerea unor restricţii privind purificarea gazelor reziduale, precum şi a utilizării unor combustibili cu conţinut mai redus în sulf, s-a ajuns la situaţia creerii unui deficit apreciabil de sulf în sol [2].

Problema restabilirii unui echilibru în ceea ce priveşte conţinutul în sulf al solului, trebuie să ţină seama, pe de o parte, de necesarul în sulf al culturilor, iar, pe de altă parte, de conţinutul în sulf al solului pe care se face cultura. Din tabela 2 se poate vedea necesarul de sulf al unor tipuri de plante, corelat cu necesarul în celelalte elemente nutritive.

A fost stabilit empiric că raportul între necesarul de sulf şi principalele elemente nutritive este de: sulf-fosfor 1:13; sulf-azot 1:10; sulf-potasiu 1:8 [3].

Pentru acoperirea necesarului de sulf al plantelor, în cazul în care solul este deficitar, încorporarea acestuia în sol se realizează prin administrarea unor îngrăşăminte care conţin sulf în formă solidă, soluţii sau în suspensii [4].

În îngrăşămintele solide sulful poate exista ca atare [5, 6], poate fi introdus prin amestecare cu produse finite care nu conţin sulf (amestecuri în vrac), poate fi introdus într-una din fazele de fabricaţie a unui îngrăşămînt cu alte componente nutritive şi poate fi utilizat la învelirea cu peliculă a îngrăşămintelor granulate [7].

Utilizarea îngrăşămintelor ca atare, în măsura în care acestea asigură plantelor elementele nutritive utile şi cantităţile de sulf de care au nevoie, ar fi cel mai economic, deoarece în calculul preţului de cost al acestora n-a intrat şi sulful. Trebuie avut în vedere însă, faptul că aceste îngrăşăminte în majoritatea lor sînt slab acide, ceea ce face ca domeniul de utilizare să fie în dependenţă directă de *p*H-ul solului.

Administrarea unor îngrăşăminte care nu conţin sulf, pentru introducerea lui fiind necesară amestecarea lor [8], măreşte natural gradul de fertilitate, dar în acelaşi timp contribuie la o mărire substanţială a preţului de cost. De asemenea avînd în vedere importanţa pe care o joacă granulometria în procesele din sol şi pentru prevenirea procesului de segregare, diametrele componenţilor care se amestecă (îngrăşămînt + sulf) trebuie să fie egale, lucru dificil de realizat.

În ceea ce priveşte introducerea sulfului într-una din fazele de fabricaţie a unui îngrăşămînt oarecare [9, 10], creează probleme deosebite în sensul apariţiei unor procese secundare care conduc la formarea unor produşi toxici sau explozivi.

Învelirea unor îngrăşăminte granulate cu o peliculă de sulf prezintă unele avantaje, care par să le situeze pe primul loc în seria îngrăşămintelor solide cu sulf.

Realizarea unor asemenea pelicule s-a făcut prin pulverizarea îngrăşămîntului granulat, încălzit în prealabil la 70°C, într-un curent de aer cald, cu sulf topit (la 145°C). Pentru evitarea formării porilor şi crăpăturilor în pelicula de sulf s-a introdus ca liant, stearină, raportul optim fiind apreciat la 4%.

Pentru prevenirea procesului de lipire a granulelor s-a realizat pudrarea acestora cu bentonită, cantitatea optimă fiind de 2%.

Tabela 1

Îngrăşămînt	Conţinutul în sulf, [%]	Conţinutul total în substanţe nutritive pentru plante — [%]
Sulfat de amoniu	23,7	45
Sulfat-azotat de amoniu	5	35
Sulfat-fosfat de amoniu	15,4	51
Superfosfat	12—14	30—34
Sulfat de potasiu-magneziu	22,7	34
Sulfat de potasiu	17—18	69

Tabela 2

Planta	Sulf	Azot	Fosfor	Potasiu
Porumb	8—10	160	26	100
Bumbac	12—15	105	20	55
Crin	9—12	70	13	41
Lucernă	10—24	225	21	187
Trifoi	15—20	160	18	133
Ierburi diferite	8—10	120	18	100
Varză	19—38	97	11	81
Morcov	25—35	90	18	150
Ceapă	18—20	90	18	66

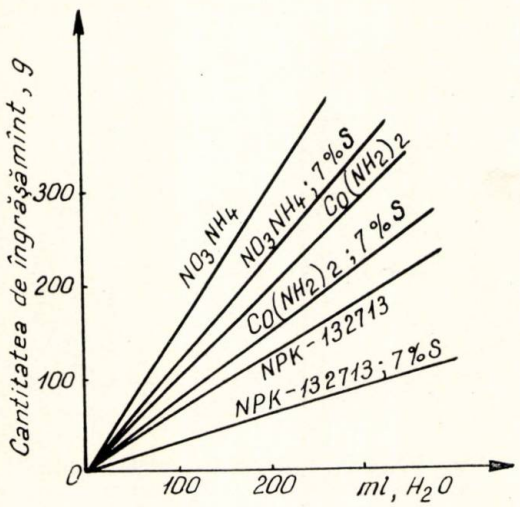


Fig. 1. Variația solubilității îngrășămintelor cu pliculă de sulf, în funcție de cantitatea de apă.

A fost obținută o gamă de îngrășăminte a căror compoziție este redată în tabela 3.

Studiindu-se efectul pe care îl are pelicula protectoare de sulf, în procesul de solubilizare a acestor îngrășăminte în apă, s-a constatat o micșorare evidentă a vitezei de solubilizare (fig. 1), comparativ cu îngrășămintele clasice. Evident aceasta nu face decît să îmbunătățească calitatea îngrășămîntului, nu numai prin prezența suplimentară a sulfului, cît, mai ales, prin micșorarea gradului de solubilizare. Pentru menținerea acestui grad scăzut de solubilizare și în condițiile din sol, acolo unde datorită bacteriilor sulful este transformat în sulfat și implicit pelicula protectoare este distrusă rapid, s-a introdus în peliculă microbicide, ca, de exemplu, gudron de cărbune (0,3%), care diminuează efectul acestor bacterii, permițînd menținerea unui grad de solubilitate scăzut.

Probele biologice efectuate la o cultură de varză, au indicat că cele mai bune rezultate se obțin cu îngrășăminte care conțin sulf în proporție de 7% [creșterea conținutului în sulf nu influențează sensibil nici gradul de solubilizare (fig. 2)]. Pelicula de sulf, la granulele unui asemenea îngrășămînt, are grosimea de circa 0,1 mm ceea ce se încadrează în condițiile impuse de realizarea unei viteze acceptabile de oxidare în sol.

Tabela 3

Tipul îngrășămîntului	N	P	K	S	Gudron de cărbune, %
1	35	—	—	7	—
2	35	—	—	7	0,3
3	46	—	—	7	—
4	46	—	—	7	0,3
5	13	27	13	7	—
6	13	27	13	7	0,3
7	13	27	13	10	—
8	13	27	13	10	0,3
9	13	27	13	15	—
10	13	27	13	15	0,3

Pentru încorporarea sulfului în îngrășăminte lichide au fost folosiți ca purtători de sulf, soluții de sulfat de amoniu, bisulfit de amoniu, sulfit de amoniu, tiosulfat de amoniu sau amoniac anhidru [11]. Faptul că compoziția elementară a acestor soluții de săruri nu asigură o concentrație suficientă și o diversitate a principalelor elemente nutritive, faptul că unele dintre ele au prețuri încă ridicate, dar, mai ales, dificultățile privind depozitarea, transportul și introducerea lor în sol, au făcut ca utilizarea unor asemenea îngrășăminte să nu se extindă la o scară largă.

Îngrășămintele cu sulf sub formă de suspensii prezintă avantaje incontestabile, în sensul că: sulful elementar sau compușii sulfului cu solubilități limitate, pot fi adăugați la îngrășămintele în suspensie în orice proporții, acestea ținînd cont numai de asigurarea unui raport optim între diferitele elemente nutritive; permit asigurarea unor concentrații mari în principalele elemente nutritive; permit distribuirea uniformă a elementelor nutritive în sol; producerea lor se realizează în instalații simple.

Aceste avantaje au făcut ca asemenea îngrășăminte să fie folosite cu bune rezultate.

Dintre multiplele tehnologii elaborate pentru obținerea unor îngrășăminte cu sulf în suspensie [12, 13, 14, 15, 16], rezultatele cele mai satisfăcătoare s-au obținut la atacul rocii fosfatice cu acid azotic, la un raport molar de 3:1, acid-rocă, la o concentrație a HNO_3 de 60%, la o temperatură de 60°C și un timp de contact de două ore, randamentul de descompunere atinge valori de 98% (fig. 3) [17], urmat de amonizare, introducerea sulfului și stabilizarea suspensiei [18].

Amonizarea trebuie condusă în așa fel, încît să se preîntîmpine formarea unor macrocristale de fosfat tricalcic, insolubil și neasimilabil. Acest proces se realizează în bune condiții, cînd amonizarea se face pînă la un *p*H 6, după care se introduce sulful și agentul de suspendare și ulterior se definitivează amonizarea.

Introducerea sulfului în îngrășămînt a ținut cont de necesitățile agrochimice, referitoare la raportul

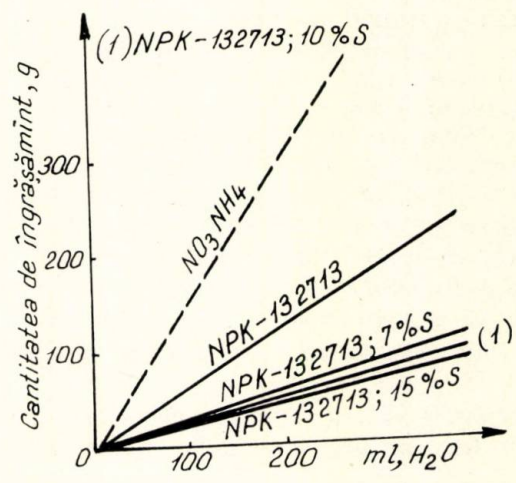


Fig. 2. Variația concentrației sulfului cu gradul de solubilitate a îngrășămintelor cu peliculă de sulf.

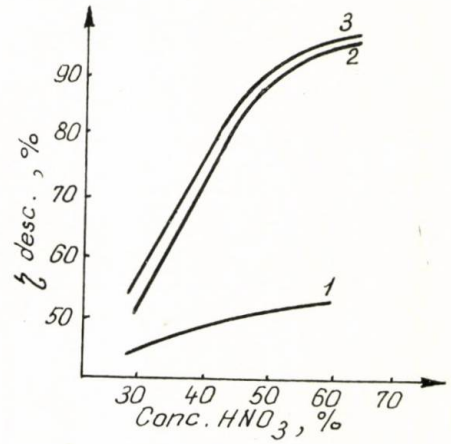


Fig. 3. Variaţia randamentului de descompunere a rocii fosfatice în funcţie de concentraţia HNO_3 la diferite temperaturi:
1 — 24; *2* — 60; *3* — 75°C

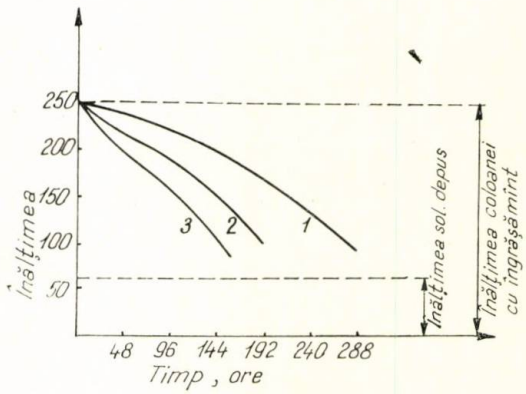


Fig. 4. Variaţia înălţimii de solid conţinut în îngrăşământul în suspensie funcţie de timp pentru diferite concentraţii de bentonită:
1 — 3% bentonită; *2* — 2% bentonită; *3* — 1% bentonită

ce trebuie să existe între diferitele elemente nutritive, componente ale acestuia.

Un inconvenient al acestei faze tehnologice, constă în diametrul foarte mic al particulelor de sulf (2—5 microni) care trebuie introdus în îngrăşământul în suspensie, fapt care impune operaţii suplimentare de măcinare foarte fină.

Stabilizarea îngrăşământului cu sulf în suspensie pe o perioadă de 6—7 zile, timp suficient pentru transportul şi distribuirea pe sol a îngrăşământului (fig. 4), s-a realizat cu ajutorul bentonitei, agentul de suspendare trebuind să fie introdus ca suspensie de bentonită (1: 12 — bentonită : apă) într-o proporţie de 3%. S-au obţinut îngrăşăminte în suspensie cu compoziţia: 13: 9: 0: 4; 11: 8: 7: 4.

Îngrăşămintele cu sulf au fost verificate în cadrul unor teste biologice, acestea fiind în final criteriul care permite stabilirea celei mai adecvate forme de administrare a sulfului.

Experienţele au fost realizate în vase de vegetaţie, folosind ca mediu de cultură nisipul levigat. Ca plante au fost folosite varza şi morcovul, două plante deosebit de sensibile la acţiunea sulfului.

S-a studiat influenţa diferitelor sortimente de îngrăşăminte cu sulf asupra plantelor (s-au folosit îngrăşăminte solide: sulf elementar granulat, sulfat-azotat de amoniu, îngrăşăminte NPK cu peliculă de sulf sintetizate în laborator; îngrăşăminte lichide: soluţii de amoniac cu sulf; îngrăşăminte în suspensie sintetizate în laborator), comparativ cu probe martor neîngrăşate, dozele administrate fiind în deplină concordanţă cu cerinţele agrochimice.

A fost urmărit modul cum influenţează umiditatea, prin distribuirea unor cantităţi variabile de apă.

Urmărirea evoluţiei creşterii plantelor s-a făcut pe întreaga perioadă de vegetaţie.

Testele biologice au permis desprinderea cîtorva concluzii deosebit de interesante din punct de vedere practic.

În cazul în care volumul de apă administrat a fost în limite normale (calculat pentru o medie anuală de 500 l/m²/an), producţia cea mai mare a fost obţinută de la plantele tratate cu îngrăşământul cu sulf în suspensie.

În cazul în care volumul de apă a fost excesiv (calculat pentru o medie anuală de 2 000 l/m²/an, producţia cea mai mare s-a obţinut de la plantele tratate cu îngrăşăminte complexe cu peliculă de sulf.

Făcînd abstracţie de factorul „sol" nestudiat (s-a considerat că acesta influenţează numai prin conţinutul în elemente nutritive şi umiditate), se poate aprecia că din multitudinea de îngrăşăminte cu sulf (fiind verificate cele mai reprezentative), îngrăşămintele complexe cu peliculă de sulf şi îngrăşămintele cu sulf în suspensie sînt cele mai indicate de luat în consideraţie cu cele mai largi posibilităţi de utilizare şi aceasta în deplină concordanţă cu cerinţele actuale ale dezvoltării intensive a agriculturii, care impun folosirea pe o scară tot mai largă a îngrăşămintelor complexe şi concentrate.

Bibliografie

1. Bridger, G. L., În: „Comercial Fertilizer", nr. 2, 1966.
2. Roberts, S. În: „Soil Science Society proceedings", nr. 7, 1965.
3. Homes, V. H. În: „Agrochimia", nr. 3, 1965.
4. Bixby, W. D. În: „The Sulphur Institute Journal", nr. 11, 1965.
5. Barrow, M. În: „The Sulfur Institute Journal", nr. 1, 1971.
6. * * * Pat. Fr. 1. 511.002, 13 dec. 1966.
7. Rindt, D. W. În: „Journal Agricultural Food chemistry", nr. 5, 1968.
8. Bixby, W. D. În: „The Sulphur Institute Journal", nr. 10, 1964.
9. Slack, V. În: „Sulphur", nr. 64, 1966.
10. Wieczorek, A. C. În: „Form Chemicals", nr. 12, 1964.
11. Vilbanks, S. A. În: „Agricultural Chemicals", nr. 9, 1967.
12. Groce, W. R. Patent U.S., 6414.487, **13** dec. 1963.
13. Kohu, K. 6 Patent U.S., 3130039, **21** apr., 1964.
14. Thomson, L. H. Patent U.S., 3155489, 3 noiembr. 1964.
15. Homer, A. Patent U.S., 3234004, 8 febr. 1966.
16. Adams, W. L. Patent U.S., 3006755, 16 iul., 1967.
17. Constantinescu, I. În: „Revista de fizică şi chimie", Seria A, nr. 6, 1969.
18. Constantinescu, Î., În „Buletin I.P.B.", nr. 1, 1972.

C. Firoiu, T. Vişan

EGYETEMI KÖNYVTÁR

FOSFATAREA LA RECE A UNOR OŢELURI UŞOR ALIATE

Straturile de fosfat se utilizează în practică pentru diverse scopuri dintre care se menţionează: creşterea rezistenţei la coroziune, straturi intermediare pentru lacuri şi vopsele, straturi electro-izolante care păstrează proprietăţile magnetice ale suportului metalic şi uşurarea deformărilor plastice la rece în operaţiile de matriţare, extrudere, ambutisare şi trefilare.

Aplicarea straturilor se face atît chimic, cît şi electrochimic. Procedeele chimice, care sînt cele mai întrebuinţate în practică se realizează prin: imersie, pulverizare şi periere.

Fosfatarea oţelurilor se poate realiza din următoarele soluţii [1]: soluţii de fosfaţi ai unor metale grele, soluţii de fosfaţi alcalini şi de amoniu, soluţii de pirofosfaţi şi soluţii de polifosfaţi.

Prima grupă de soluţii constă din fosfaţii primari ai fierului, manganului sau zincului, acid fosforic liber şi substanţe acceleratoare (azotaţi, azotiţi, cloraţi, bicromaţi, permanganaţi etc.) [2—5]. În continuare se prezintă mecanismul fosfatării cu fosfat de zinc, şi se menţionează că fosfaţii de fier şi de mangan se comportă identic [6—7].

În soluţii acide se stabileşte unul din următoarele echilibre:

$$3\ Zn(H_2PO_4)_2 \rightleftarrows Zn_3(PO_4)_2 + 4\ H_3PO_4 \quad (1)$$

$$5\ Zn(H_2PO_4)_2 \rightleftarrows Zn_3(PO_4)_2 + 2\ ZnHPO_4 + 6\ H_3PO_4 \quad (2)$$

La introducerea unor piese din oţel într-o astfel de soluţie, acidul fosforic reacţionează conform ecuaţiei:

$$Fe + 3\ H_3PO_4 = Fe(H_2PO_4)_2 + H_2 \quad (3)$$

Neutralizarea acidului fosforic determină deplasarea spre dreapta a echilibrelor reacţiilor (1) şi (2), ducînd la formarea unui strat alcătuit din fosfat terţiar $Zn_3(PO_4)_2$ practic insolubil şi fosfat secundar $ZnHPO_4$ greu solubil.

Reacţia (3) este rezultatul desfăşurării simultane a două reacţii electrochimice conjugate [8]:

$$Fe - 2\,e = Fe^{2+} \text{ (proces anodic)} \quad (4)$$

$$2\ H^+ + 2\,e = H_2 \text{ (proces catodic)} \quad (5)$$

Cu cît sînt reduşi mai repede ionii de hidrogen, cu atît se produce mai uşor reacţia (3). Consumarea rapidă a acidului fosforic duce la intensificarea procesului de formare al stratului de fosfaţi.

Substanţele acceleratoare introduse în soluţiile de fosfatare au tocmai rolul de a facilita reacţia (5), acţionînd ca depolarizanţi catodici conform următoarelor reacţii [9]:

$$NO_3^- + 4\ H^+ + 3\,e = NO + 2H_2O \quad (6)$$

$$ClO_3^- + 6\ H^+ + 6\,e = Cl^- + 3H_2O \quad (7)$$

În acelaşi sens acţionează şi creşterea temperaturii de lucru şi a *p*H-ului.

Într-adevăr, microfotografiile au arătat existenţa unui strat subţire şi aderent de fosfat terţiar de fier imediat după introducerea probelor în soluţia de fosfatare [7].

Un rol determinant în procesul de fosfatare îl joacă conţinutul de acid fosforic liber. Creşterea acidităţii libere faţă de cea optimă duce la dizolvarea parţială a fosfaţilor şi deci formarea straturilor este mult frînată. Dimpotrivă, dacă aciditatea scade, fosfatarea decurge mai repede, la început sub formă de cristale fine, dar apoi sub formă de pulbere neaderentă. Pentru fosfatare la rece se recomandă un *p*H cuprins între 2,5—4.

Soluţiile de fosfaţi alcalini şi de amoniu se caracterizează prin aceea că nu necesită acid fosforic liber. Din aceste soluţii se obţin straturi din fosfat feric ($FePO_4$) cu trioxid de fier amorf în cantitate pînă la 40%.

Fosfatarea din soluţii de pirofosfaţi alcalini se efectuează în mediu cu *p*H = 3—6, iar straturile obţinute constau din pirofosfat feric $Fe_4(P_2O_7)_3$.

Soluţiile de polifosfaţi, ca şi cele de pirofosfaţi nu sînt stabile şi controlul lor este mai dificil decît al primelor două grupe de soluţii.

În general, straturile de fosfat, în funcţie de destinaţia lor, sînt supuse unor tratamente suplimentare, cum ar fi: impregnare cu ulei, impregnarea cu substanţe anorganice, pasivarea în soluţii de bicromat, cromaţi sau acid cromic. Aceste tratamente au drept scop creşterea rezistenţei la coroziune.

Obiectul prezentei lucrări este studiul diferitelor soluţii pe bază de fosfat de zinc pentru fosfatarea la rece a unor oţeluri uşor aliate, care, în comparaţie cu oţelurile carbon, ridică probleme mai dificile privind aderenţa şi structura straturilor de fosfat.

I. Partea experimentală

Experienţele au fost efectuate pe probe cu dimensiunile de $80 \times 30 \times 1$ mm confecţionate din oţelurile cu compoziţiile date în tabela 1.

Operaţiile de pregătire a probelor au fost în ordinea succesivă, următoarele:

Tabela 1

COMPOZIȚIA OȚELURILOR SUPUSE FOSFATĂRII LA RECE

Oțel marca 30 HGSA	Oțel 25 MOC 11
Carbon : 0,28—0,35%	Carbon : 0,13—0,29%
Mangan: 0,8—1,1%	Mangan : 0,30—0,80%
Siliciu : 0,9—1,2%	Siliciu : max. 0,35%
Fosfor : max. 0,025%	Fosfor : 0,040%
Sulf : 0,025%	Sulf : 0,040%
Crom : 0,8—1,1%	Crom : 0,9—1,3%
Nichel : 0,20%	Molibden: 0,15—0,3%
Cupru : max. 0,20%	Cupru : max. 0,35%

— îndepărtarea oxizilor cu șmirghel cu granulație din ce în ce mai fină;

— degresarea cu terci de carbonat de sodiu;

— spălarea cu apă de conductă;

— decaparea în soluții de 50 g/l HCl timp de 5—10 s;

— spălarea cu apă de conductă și apoi cu apă distilată.

Pentru prepararea soluțiilor s-a folosit acid fosforic p.a. în care s-a dizolvat la rece oxidul de zinc și substanța acceleratoare, după care s-a adăugat restul de apă distilată. În final s-a verificat activitatea totală, aciditatea liberă și indicele de aciditate.

Aciditatea totală s-a determinat prin numărul de ml soluție 0,1 N NaOH consumați la titrarea a 10 ml soluție de fosfatare în prezența fenolftaleinei, iar aciditatea liberă prin aceeași titrare în prezența metiloranjului.

Indicele de aciditate s-a calculat prin raportul dintre aciditatea totală și aciditatea liberă. În toate experiențele s-a asigurat valoarea indicelui de aciditate între 10—20, iar valoarea acidității libere între 3—7 prin adăugarea de carbonat de zinc.

Probele pregătite în modul arătat mai sus au fost introduse în soluțiile de fosfatare la timpi diferiți la temperatura de 20°C. După fosfatare ele au fost spălate, uscate în aer liber timp de 30 min și apoi cercetate.

Unele proprietăți, cum sînt: culoarea, uniformitatea și starea cristalină au fost analizate cu lupa sau cu microscopul.

Tabela 2

SCARA CONVENȚIONALĂ DE APRECIERE A REZISTENȚEI LA COROZIUNE A STRATURILOR DE FOSFAT

Nr. crt.	Timpul de schimbare a culorii picăturii, s	Aprecierea rezistenței la coroziune
1	sub 60	slabă
2	60—295	scăzută
3	115—115	medie
4	peste 300	înaltă

Determinări cantitative s-au făcut asupra greutății și rezistenței la coroziune a straturilor.

Greutatea, exprimată în g/m², s-a determinat prin metoda îndepărtării stratului de fosfat cu o soluție de 20% CrO_3, timp de 3—5 min la temperatura de 100°C.

Pentru determinarea rezistenței la coroziune s-a folosit metoda picăturii, care este rapidă și dă rezultate bune. În calitate de reactiv a servit soluția cu următoarea compoziție: 10 ml sol. 0,5 N $CuSO_4$, 20 ml sol. 10% NaCl și 0,8 ml sol. 0,1 N HCl.

Rezistența la coroziune, după metoda picăturii, reprezintă timpul în care o picătură de reactiv depusă pe stratul de fosfat își schimbă culoarea din albastru în roșu. Schimbarea culorii se datorează depunerii cuprului prin cementație în momentul în care s-a ajuns la metalul suport.

Aprecierea rezistenței la coroziune s-a făcut după scara convențională prezentată în tabela 2 [10].

II. Rezultatele experimentale și interpretarea lor

În prima parte a lucrării au fost experimentate mai multe soluții de fosfatare pentru a stabili pe cele care dau rezultatele cele mai bune.

În vederea selecționării acestor soluții au fost luate în considerație aspectul, aderența și rezistența la coroziune. Au satisfăcut cerințele menționate, soluțiile cu numărul de ordine 3, 5, 7, 8, 9, 10 și 13 din tabela 3.

În partea a doua a lucrării, soluțiile selectate au fost cercetate în privința greutății pe unitatea de suprafață și a rezistenței la coroziune a straturilor de fosfat obținute la diferiți timpi de fosfatare.

Din tabela 4 se vede că greutatea straturilor de fosfat crește aproximativ proporțional cu timpul de fosfatare în intervalul 20—60 min. Peste 60 min această regulă nu mai este respectată, datorită modificării compoziției soluției și diminuării procesului de difuziune a reactanților prin stratul de fosfat format pe suprafața probelor.

În general, se poate afirma, că pentru o concentrație dată de fosfat de zinc, greutatea straturilor crește sensibil cu mărirea concentrației acceleratorului pînă la o anumită valoare. Cea mai mare greutate (21 g/m²) după 60 min de fosfatare, s-a obținut în soluția cu accelerator azotat de zinc în concentrație de 100 g/l. Ținînd seama de greutatea specifică a fosfatului de zinc de 1,5 g/cm³ [11] rezultă, pentru cazul menționat o grosime de 14 μ.

Tabela 5 pune în evidență variația rezistenței la coroziune a probelor fosfatate în soluții și condiții identice cu cele pentru determinarea grosimii straturilor. Și în acest caz apare o proporționalitate între timpul de fosfatare și rezistența la coroziune pentru intervalul 20—60 min. Se remarcă faptul că toate straturile rezultate la o durată de fosfatare de 60 min posedă o înaltă rezistență la coroziune, ceea ce dovedește, cu excepția cîtorva cazuri, că nu este necesară folosirea unor timpi mai mari de fosfatare. În afară de aceasta, timp mare de fosfatare nu înseamnă neapărat creșterea corespunzătoare a rezistenței la coroziune datorită unei tendințe de afînare a stratului de fosfat.

Rezultatele obținute în condiții de laborator au fost confirmate în condiții industriale la fosfatarea interiorului unor butelii sferice și conducte confecționate din oțelurile experimentate în această lucrare.

Tabela 3

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR DE FOSFATARE ÎNCERCATE ȘI CARACTERIZAREA STRATURILOR

Nr. sol.	Compoziția soluției, g/l			Caracterizarea stratului după 60 min. de fosfatare
	H_3PO_4	Zinc* ($ZnO + ZnCO_3$)	Accelerator	
1	115	18/5; 10	$NaNO_3$ 8	Negru, subțire, rezistent
2	43	12/2; 5	$NaNO_3$ 8	Gri închis, cristalizat, poros
3	36	10/5	$NaNO_3$ 4; 8; 16	Gri, fin cristalizat, rezistent
4	27	7,5/1; 3; 5	$NaNO_3$ 8	Gri deschis, pulbere neaderentă, rezistență medie
5	58	15/1; 3; 5	NH_4NO_3 12	Gri închis, cristalizat, rezistent
6	58	15/5	$Zn(NO_3)_2$ 50; 75	Gri, fin cristalizat, rezistent
7	43	12/3; 5; 7; 5	$Zn(NO_3)_2$ 25; 50; 75	Gri, fin cristalizat, rezistent
8	43	12/5; 10	$Zn(NO_3)_2$ 100; 150	Gri, fin cristalizat, rezistent
9	36	10/5	$Zn(NO_3)_2$ 25; 50; 75	Gri, fin cristalizat, rezistent
10	27	7,5/2; 3; 5	$Zn(NO_3)_2$ 25; 50; 75	Gri, fin cristalizat, rezistent
11	36	10/3; 5	NaF 1; 2	Gri închis, neaderent, rezistență slabă
12	27	7,5/3; 5	NaF 1; 2	Gri închis, neaderent, rezistență slabă
13	43	12/5; 10	$NaNO_2$ 1; 2	Gri deschis, cristalizat, rezistent
14	36	10/5	$NaNO_2$ 1; 2	Idem, mai puțin rezistent
15	36	10/5	$NaNO_3$ 12 + $Co(NO_3)_2$	Gri deschis, poros, rezistență slabă
16	43	12/5	$Zn(NO_3)_2$ 50 + $Ni(NO_3)_2$ 2	Gri deschis, poros, rezistență medie
17	43	12/5	$Zn(NO_3)_2$ 50 + $Co(NO_3)_2$ 2	Gri deschis, poros, rezistență medie
18	36	10/5	$NaNO_2$ 2 + $Co(NO_3)_2$2	Gri deschis, poros, rezistență slabă

* Cifra de la numărător este cantitatea de zinc introdusă ca ZnO, iar cifra de la numitor cantitatea de zinc introdusă sub formă de $ZnCO_3$.

Tabela 4

GREUTĂȚILE PE UNITATEA DE SUPRAFAȚĂ A STRATURILOR DE FOSFAT

Nr. sol. Tabela 3	Accelerator, g/l	$ZnCO_3$, g/l	Greutatea stratului, în g/m², pentru timpi de fosfatare							
			Oțel 25 MOC 11				Oțel 30 HGSA			
			20 min	40 min	60 min	80 min	20 min	40 min	60 min	80 min
3	8	5	6,0	8,5	12,0	16,0	2,0	6,0	10,0	11,0
5	12	3	3,0	6,0	10,0	14,0	1,5	7,0	13,0	13,5
7	50	5	4,0	9,5	18,0	19,0	4,5	7,5	16,0	18,0
7	75	5	6,0	12,0	13,5	17,0	6,5	10,5	17,0	16,0
7	75	7,5	8,0	14,0	16,0	14,5	5,0	7,5	13,0	11,0
8	100	5	6,5	9,0	14,0	19,0	8,0	10,0	18,0	18,5
8	100	10	11,0	18,0	24,0	26,0	10,5	13,5	21,0	23,0
8	150	10	10,0	12,5	18,0	19,5	7,5	14,0	16,5	20,0
9	75	5	8,5	14,0	13,5	16,0	6,0	12,0	14,0	18.0
10	50	3	5,0	9,5	11,0	13,0	5,5	10,0	12,0	9.0
13	2	5	3,5	6,0	9,0	9,5	6,0	10,0	14,0	14,5
13	2	10	6,0	9,5	10,0	9,0	6,5	12,0	16,0	18,0

Tabela 5

REZISTENȚELE LA COROZIUNE ALE STRATURILOR DE FOSFAT OBȚINUTE LA TEMPERATURA CAMEREI

Nr. sol. Tab. 3	Accelerator, g/l	$ZnCO_3$, g/l	Rezistența la coroziune, în minute, pentru timpii de fosfatare							
			Oțel 25 MOC 11				Oțel 30 HGSA			
			20 min	40 min	60 min	80 min	20 min	40 min	60 min	80 min
3	8	5	1,0	3,0	5,0	6,5	0,5	3,0	3,5	6,0
5	12	3	1,0	4,0	3,5	8,0	1,0	2,0	4,0	5,0
7	50	5	1,0	2,5	4,0	5,5	1,5	2,0	4,5	7,0
7	75	5	1,5	4,0	5,5	7,0	1,0	3,0	6,5	6,5
7	75	7,5	2,0	3,5	9,0	9,5	1,5	3,5	8,0	8,0
8	100	5	1,0	3,0	8,5	8,5	1,0	3,0	6,0	6,0
8	100	10	2,0	4,5	9,5	12,0	2,0	3,5	7,0	6,5
8	150	10	0,5	3,0	5,0	5,0	1,0	3,5	5,5	6,0
9	75	5	1,5	2,5	3,5	5,5	1,0	3,0	5,0	5,0
10	50	3	1,0	1,5	4,0	4,0	0,5	1,5	3,0	3,5
13	2	5	0,5	1,0	4,0	4,5	1,0	1,5	5,5	5,0
13	2	10	1,0	3,0	6,0	5,5	0,5	1,0	4,0	6,0

III. Concluzii

Din examinarea rezultatelor experimentale rezultă următoarele concluzii:

1. În general, pentru fosfatarea la rece a unor oțeluri ușor aliate dau rezultate bune aceleași substanțe acceleratoare utilizate la fosfatarea oțelurilor carbon; în cazul celor două oțeluri experimentate se recomandă în ordine descrescătoare următorii accelerători: $Zn(NO_3)_2$, NH_4NO_3, $NaNO_3$, $NaNO_2$.

2. Concentrația optimă de fosfat de zinc în soluție, exprimată în zinc, este de 10—12 g/l. O valoare mai scăzută duce la viteze mici de reacție, în timp ce o concentrație mai ridicată provoacă apariția unor cantități mari de precipitat de fosfat terțiar de zinc pe fundul vasului de fosfatare.

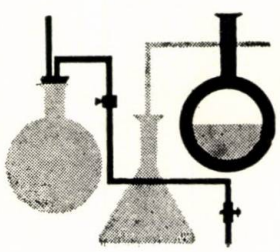
3. Menținerea acidității totale și a acidității libere între limitele 30—80 și respectiv 3—7 este condiția esențială pentru obținerea straturilor de fosfat de calitate superioară.

4. Variațiile grosimii și rezistenței la coroziune a straturilor în funcție de timpul de fosfatare sînt crescătoare în primele 60 min. cu condiția ca volumul soluției de fosfatare să fie suficient de mare în raport cu suprafața supusă acoperirii.

5. La fosfatarea probelor plate ținute în poziție verticală, s-a dovedit că agitarea soluției exercită o mică influență asupra calității și vitezei de formare a straturilor, ceea ce a determinat efectuarea tuturor experiențelor în lipsa agitării. În schimb, pentru fosfatarea suprafețelor interioare de conducte sau recipienți apare necesitatea agitării soluțiilor.

Bibliografie

1. Machu, W., În: Galvano. La surface metallique, **32** (314), 1963, p. 193—202.
2. Lainer, V. I., Kudriațev, N. T., Osnovî galvanosteghii, II, Metallurghizdat, Moscova, 1957.
3. Lapatuhin, V. S., Fosfatirovanie metallov, Mașghiz, Moscova, 1958.
4. Grilihes, S. I., Zașcita metallov oksindnimi i fosfatnimi plenkami, Mașghiz, Moscova, 1961.
5. Stiborovskaia, N. B., Oksidnie i ținkofosfatnie pokritia metallov, Oboronghiz, Moscova, 1961.
6. Machu, W., În: Werkstoffe und Korrosion **14**, 1963, p. 273—279.
7. Cupr, V., Pelikan, J. B., În: Metalloberfläche **19**, 1965, p. 187—191; **19**, 1965, p. 230—231.
8. Krutikov, A. F., În: Priklad. Himii **37**, 1964, p. 1 462—1 465.
9. Bloov, D. W., În: Electroplating and Metal Finishing, **23**, 1970, p. 23—30.
10. Akimov, G. V., Ulianov, A. A., În: Uskorennie metodî zascitî izdelii ot korrozii, Akad. Naul S.S.S.R, Moscova., 1964, p. 83.
11. Machu, W., În: Werkstoffe und Korrosion **39**, 1968. p. 588—595.



I. Galasiu

EFECTUL ANODIC LA FABRICAREA ALUMINIULUI

În timpul electrolizei celor mai multe săruri topite, poate fi observat fenomenul efectului anodic, care se manifestă printr-o scădere bruscă a intensității curentului și o creștere bruscă a tensiunii. Anodul se îmbracă cu o peliculă de gaz și nu mai este udat de către electrolit. Curentul trece din topitură spre anod printr-o serie de descărcări electrice, care produc un zgomot. Are loc și o creștere a temperaturii la anod și în vecinătatea lui. Efectul anodic are loc, în special, pe electrozi de cărbune și se produce la o densitate de curent mai mult sau mai puțin reproductibilă numită densitate critică de curent.

Prima dată fenomenul efectului anodic a fost observat în 1854 de către Bunsen. În timp ce producea calciu metalic prin electroliza $CaCl_2$ topite, el a observat o creștere surprinzătoare a tensiunii, pe care a atribuit-o depunerii de CaO solid la anod.

Hulin și Csepinski atribuie creșterea tensiunii în timpul electrolizei amestecului topit NaCl—Na_3AlF_6 prezenței unui film de gaz izolator la anod.

Oesterheld și Brunner consideră efectul anodic ca un fenomen Leidenfrost (de exemplu: o picătură de apă pe o placă de metal fierbinte nu va atinge niciodată metalul, deoarece vaporii de apă produși împiedică acest lucru). Toate aceste investigații timpurii sînt nesistematice și accidentale.

Investigațiile lui Wöhler introduc idei noi în studiul efectului anodic. Acest cercetător ajunge la concluzia că efectul anodic se datorește neumectării anodului. După el, producerea efectului anodic depinde de natura topiturii, de materialul anodic, de temperatură și de densitatea de curent.

Flusin a cercetat producerea efectului anodic în amestecul criolit-alumină și a ajuns la concluzia că atunci cînd conținutul de alumină în electrolit este mai mic decît o anumită valoare, se produce o descompunere a fluorurilor, ceea ce duce la producerea unui film de gaz izolator din CF_4 la anod.

Coehn prezintă în 1923 o teorie nouă. Prin analogie cu electroliza soluțiilor apoase, unde la un anumit *p*H se formează la anod niște bule de gaz încărcate negativ, el conclude că și la electroliza sărurilor topite se formează la anod bule de gaz încărcate negativ, care sînt ținute electrostatic de anod.

Într-o publicație veche, Wartenberg [1] confirmă teoria lui Coehn prin măsurarea încărcării bulelor de gaz formate la electroliza unor săruri topite. El susține în această lucrare că oxidul conținut în sarea topită nu are nici o influență asupra tensiunii de interfață lichid-gaz. În 1935, el respinge propria lui teorie mai veche și consideră tensiunea de interfață solid-lichid ca cel mai important parametru în apariția efectului anodic [2].

Arndt și Probst [3] studiază efectul adăugării unui oxid în topitură asupra producerii efectului anodic și observă că șansa de a obține un efect anodic este micșorată cu adăugarea de oxid în topitură.

Elchardus [4] măsoară tensiunea interfacială lichid-gaz în sistemul ternar NaF—AlF_3—Al_2O_3 și observă că creșterea concentrației NaF provoacă o creștere a tensiunii interfaciale, în timp ce AlF_3 ca și Al_2O_3 au un efect opus.

Pînă în 1949, nimeni nu a considerat efectul anodic din punct de vedere termodinamic. Frejaques [5] sugerează o schemă de disociere în sistemul criolit-alumină, după care, atunci cînd conținutul de alumină din electrolit este sub o anumită valoare, se verifică prezicerea termodinamică a descompunerii florurilor. Această teorie este susținută și de lucrările lui Antipin și Tiurin [6], care barbotînd fluor gazos în jurul unui anod de grafit, într-o celulă de electroliză de laborator, au produs imediat un efect anodic.

Investigațiile teoretice și practice asupra producerii efectului anodic au fost recent reluate de Drossbach și Krahl [7, 8], care au studiat influența geometriei celulei asupra efectului anodic și au comparat calitativ sărurile topite, în privința tendinței lor de a produce efecte anodice.

Cele mai multe din cercetările efectuate în această problemă s-au ocupat cu sistemul criolit — alumină, electroliza acestei topituri fiind, din punct de vedere economic, de departe cel mai important proces de electroliză a unei sări topite. Este, totuși, regretabil că cercetările s-au limitat la acest sistem. Efectul anodic se produce în toate halogenurile și în diferite alte sisteme de săruri topite. Pînă la zece diverși parametrii, se pare că influențează efectul. Este necesar să se obțină informații asupra efectului anodic în mai multe sisteme de săruri topite, pentru a se elucida în viitor fenomenul, deoarece mecanismul producerii efectului anodic pare a fi același în toate cazurile.

Densitatea critică de curent pentru producerea efectului anodic pare să depindă de următorii factori:

1) natura topiturii;
2) materialul anodic;
3) geometria celulei;
4) temperatură;
5) viteza de creștere a curentului în timpul măsurării densității critice de curent.

În continuare se va arăta influența diverșilor factori

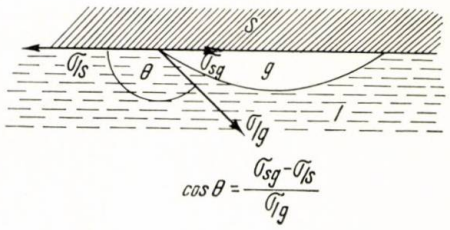


Fig. 1. Unghiul de contact al umectării.

asupra producerii efectului anodic la electroliza halogenurilor topite și a amestecurilor criolit-alumină.

I. PROPRIETĂȚILE DE UMECTARE A SĂRURILOR TOPITE

Proprietatea unui lichid de a umecta un solid, în contact cu o fază gazoasă, este exprimată prin unghiul de contact al umectării, care poate fi exprimat prin trei energii libere interfaciale ale interfețelor: lichid-gaz, lichid-solid și solid-gaz, după cum este arătat în figura 1. Pentru evaluarea acestui unghi de contact trebuie, deci, să fie cunoscute cele trei energii libere interfaciale.

1. Tensiunea interfacială lichid-gaz

Din literatură se cunosc mai multe metode pentru măsurarea acestui parametru pentru lichide moleculare și săruri topite. Dar, comparînd tensiunea interfacială lichid-gaz pentru diverse sisteme de săruri topite cu densitatea critică de curent pentru apariția efectului anodic, se pare că nu există nici o legătură între aceste două mărimi [9—12].

2. Tensiunea interfacială solid-gaz

Tensiunile interfaciale solid-gaz și solid-lichid nu pot fi măsurate direct, deoarece pentru aceasta ar fi necesar să se extindă sau să se contracte suprafața solidului. Acest lucru este, în general, imposibil fără a introduce tensiuni în interiorul lui. Pentru aceste mărimi, sînt disponibile numai valori grosiere, obținute prin metode experimentale indirecte sau prin metode teoretice.

Întrucît la studiul efectului anodic anodul este, de obicei, format din grafit, iar faza gazoasă din clor, atunci cînd se studiază clorurile, valorile energiei de interfață clor-grafit la temperatură constantă nu vor varia prea mult. Fără îndoială, pentru a discuta mai exact despre proprietățile de umectare ale sistemelor de cloruri topite, trebuie făcută o evaluare grosieră a energiei libere interfaciale clor-grafit. Valori aproximative ale acestei cantități pot fi obținute din experiențe asupra căldurii de umectare. Good, Girifalco și Kraus [13, 14] au studiat prin această metodă interfața grafit-aer. Ei au găsit pentru energia liberă interfacială a acestei suprafețe o valoare de 70 ergi/cm^2. Interfața grafit-aer cel mai probabil constă din oxigen chemosorbit la suprafața grafitului, întrucît această stare reprezintă un minimum al energiei libere de suprafață. Se poate aproxima că și valoarea energiei libere a interfeței halogen-carbon este de același ordin de mărime.

3. Tensiunea interfacială lichid-solid

În timp ce se aplică sistemului un curent de electroliză crescător, se aplică și interfeței anod-electrolit un potențial electric crescător, iar energia interfacială anod-electrolit este o funcție a acestui potențial aplicat din exterior.

Drossbach [8] a arătat că prin creșterea curentului de electroliză unghiul de contact al umectării crește. Această creștere a unghiului de contact, o dată cu creșterea potențialului, se poate datora numai unei creșteri în energia liberă interfacială anod-electrolit.

Este dificil de imaginat un model structural al interfețelor discutate, întrucît la interfață este stabilit un echilibru dinamic, nu static. Un model structural trebuie să fie în mod necesar o reprezentare statică.

Este foarte probabil că după un anumit timp de electroliză, anodul de cărbune este acoperit cu un strat de halogen chemosorbit [15]. Se poate defini mai mult sau mai puțin precis dipolul produs de fiecare atom de clor chemosorbit la un atom de carbon de la suprafață. Momentul de dipol al acestui dipol ar trebui să fie egal cu valoarea corespunzătoare pentru clorul legat de moleculele cicloorganice de tipul ciclului benzenic dată de Smith [16]: 1,5 Debye (1D = 10^{-18} u.e.s.). Acești dipoli exercită o forță asupra topiturii ionice, și deci energia legăturii dipolului carbon-clor cu ionul de suprafață al topiturii determină energia interfacială anod-electrolit. Se pune acum problema care specie de ioni din topitură se atașază la acești dipoli. Un potențial ionic mare al cationilor din topitură va face posibilă stabilirea unor legături electrostatice puternice cation-dipol. Totuși, dacă anionii au o polarizabilitate suficient de mare, s-ar putea ca din punct de vedere energetic să fie mai avantajoasă formarea unei legături anion-dipol.

Așa cum s-a arătat, relațiile energetice ale interfeței anod-electrolit sînt, evident, dependente de potențialul electrostatic aplicat. Întrucît efectul anodic apare la o valoare bine definită a densității anodice de curent, explicarea apariției efectului anodic prin teoria neumectării pare destul de plauzibilă. Forțele exercitate de către dipolul de suprafață asupra ionului adiacent, probabil, constau dintr-un termen coulombian și un termen de polarizare. În timp ce este aplicat interfeței anod-electrolit un potențial electrostatic crescător, vor fi induși dipoli opuși acelora deja existenți (carbon-clor/ionul adiacent). Deci, momentul de dipol carbon-clor va descrește și energia de legătură a sistemului carbon-clor/ion adiacent va fi micșorată. Se poate considera existența unui „potențial critic aplicat" care anihilează dipolul clor-carbon, aceasta făcînd ca energia legăturii interfaciale să fie compusă numai din forțe van der Waals. Acest potențial va corespunde gradului cel mai scăzut posibil al capacității de umectare. Dacă, însă, în topitură există ioni ușor polarizabili (de exemplu, ioni complecși), aceștia vor îmbunătăți capacitatea de umectare.

Este interesant de aflat care este efectiv diferența de potențial între anod și electrolit, în comparație cu potențialul total al celulei. Acest potențial depinde,

printre alți factori, și de rezistența ohmică în electrolit și în firele conductoare. Rezistența firelor conductoare într-o instalație de laborator poate fi neglijată, deoarece este foarte mică. În ceea ce privește rezistența electrolitului, aceasta este de ordinul fracțiunilor de ohm sau, cel mult, de cîțiva ohmi, în funcție de sarea sau amestecurile de săruri folosite [17]. Desigur, în cazul în care în electrolit se formează ioni complecși, conductibilitatea lui va descrește și o parte comparativ mică din potențialul aplicat va fi în măsură să creeze cîmpuri electrostatice puternice la interfața anod-electrolit.

Intensitatea cîmpului electrostatic F necesar pentru a induce un contradipol în legătura clor-carbon (al cărui moment de dipol s-a arătat anterior că a fost estimat la $\mu = 1{,}5$ D) va depinde de polarizabilitatea legăturii. Pentru legătura carbon-clor, S m i t h [16] a stabilit polarizabilitatea α la valoarea $3{,}7.10^{-24}$ cm.

Atunci:

$$\alpha F = \mu$$

$$F = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-18}}{3{,}7 \cdot 10^{-24}} = 4 \cdot 10^{5} \text{ V/cm}$$

Deci, pentru anularea dipolului clor-carbon este suficient un cîmp electric între anod și electrolit de 4V, cu condiția ca grosimea filmului de gaz să fie de 10^{-5} cm.

4. Alți factori care determină umectarea anodului în timpul electrolizei halogenurilor topite

a. Ionizarea posibilă a gazului degajat la anod

Ionizarea gazului degajat la anod a fost considerată de W a r t e n b e r g [1, 2] ca fiind principala cauză a efectului anodic, bulele de gaz încărcate negativ fiind menținute electrostatic la anod.

Condițiile de formare a ionilor negativi într-un gaz încă nu sînt clar stabilite în literatură. H i n t e n b e r g e r [18] a găsit că un fir de tungsten acoperit cu NaCl și încălzit emite ioni de clor negativi.

La electroliza sărurilor topite, halogenul gazos format la anod, ca și electrolitul topit sînt supuși unei temperaturi ridicate și unui cîmp electrostatic intens, ambii factori mărind probabilitatea de ionizare. Un proces prin care s-ar putea forma ioni negativi la anod ar putea fi eventual o descărcare a ionilor de halogen la interfața peliculă de gaz-electrolit. În afară de aceasta, datorită temperaturii ridicate de la interfața anod-electrolit, unele săruri topite se vor vaporiza.

W a r t e n b e r g [1, 2] a măsurat cu ajutorul unui electrometru simplu sarcina bulelor de gaz care se formează la electroliza amestecurilor NaCl — —$CaCl_2$. Rezultatele sale pun în evidență faptul că sarcina bulelor de gaz formate la electroliza acestor amestecuri a fost negativă în toate cazurile.

Faptul posibil că pelicula de gaz de la anod este încărcată negativ ar putea explica de ce pelicula de gaz aderă la anod chiar cînd acesta se rotește, așa cum au arătat D r o s s b a c h și K r a h l [8].

Un eventual proces de ionizare trebuie să fie foarte rapid, întrucît timpul de stabilizare a efectului anodic este foarte scurt. O încercare de explicare poate fi aceea că atunci cînd se produce o descărcare electrică într-o peliculă de gaz se emite o mare cantitate de electroni, care pot crea mulți ioni negativi de clor în gaz.

b. *Influența temperaturii asupra producerii efectului anodic*

Densitatea critică de curent prezintă numai o mică variație cu temperatura, cu excepția electrolizei $PbCl_2$ și $CaCl_2$, unde efectul este mai pronunțat. Se pare că diverșii factori care influențează capacitatea de umectare a topiturii depind cu toții de temperatură.

— Ionizarea gazului. Probabilitatea formării ionilor negativi crește cu temperatura.

— Diversele energii libere interfaciale. Energia liberă interfacială lichid-gaz descrește întotdeauna cu creșterea temperaturii. Dacă această descreștere va scădea sau va mări umectabilitatea, acest lucru va depinde de unghiul de contact al umectării, adică depinde și de celelalte energii libere interfaciale. Dacă unghiul de contact al umectării este mai mic decît 90°, atunci o creștere a temperaturii va mări umectabilitatea:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{ls}}{\sigma_{lg}}$$

Efectul opus ar fi de așteptat să apară pentru valori ale lui θ mai mari decît 90°. În privința celorlalte energii libere interfaciale, nu există date experimentale asupra variației lor cu temperatura.

Pentru majoritatea sărurilor, se observă o scădere a densității critice cu temperatura.

II. INFLUENȚA MATERIALULUI ANODULUI ASUPRA PRODUCERII EFECTULUI ANODIC

Grafitul, folosit drept anod, chiar dacă este de o puritate înaltă, conține unele impurități care influențează apariția efectului anodic. Astfel, pe un anod de grafit ce conține urme de oxizi metalici, efectul anodic se produce la o densitate de curent mai ridicată.

S-a pus problema dacă anodul este supus unei schimbări înainte sau în timpul efectului anodic. R u d o r f f și colaboratorii [19] au produs un efect anodic prin electroliza KHF_2 topite. Ei au observat cu ajutorul unui electrod auxiliar că rezistența între anod și electrolit a crescut la producerea efectului anodic. Cu ajutorul razelor X ei au detectat fluor intercalat în grafit $(CF)_x$. Acest „compus" este rău conducător de electricitate, iar la temperatura de 420° se descompune în CF_4.

Compuși analogi există și pentru grafit cu clor [20] și pentru grafit cu brom [21]. Stabilitatea lor termică este, însă, mult mai scăzută decît a compușilor cu fluor.

Linii noi, neidentificate în spectrul de raze X al anodului, după producerea efectului anodic în amestecurile criolit-alumină, au fost găsite și de M e r g a u l t și A h m a d i [22, 23].

Nu s-a putut trage nici o concluzie sigură cu privire la originea acestor linii noi. Probabil, ele sînt cauzate de acești „compuși" halogen-carbon care, de fapt, nu prezintă o compoziție stoichiometrică și se descompun la temperatura camerei. De asemenea, F o s t e r [24] a dedus din studii cu raze X

că la electroliza unui amestec criolit-alumină se formează la anod o oxicarbură de aluminiu.

Jacoud [25] a analizat cu raze X peretele anodului în diferite momente ale electrolizei şi ale efectului anodic. El a găsit că:

1. Criolitul topit este prezent în interiorul anodului încă înainte de începerea electrolizei şi dispare din perete în primele minute de electroliză.

2. Cantitatea de criolit din interiorul anodului creşte din nou pînă la atingerea unui maxim.

3. Această cantitate scade din nou şi se stabileşte la un nivel foarte scăzut.

Apariţia efectului anodic are loc la cîteva momente (între 30 s şi 2 min) de la începerea etapei a treia. O dată cu începerea ultimei etape, acest autor a găsit în spectrul de raze X o linie nouă corespunzătoare unui compus nou. Concentraţia acestui compus nou creşte o dată cu instalarea efectului anodic, menţinîndu-se la o valoare ridicată tot timpul cît durează efectul anodic.

Recent, o serie de alţi autori [26, 27] au găsit, de asemenea, că la electroliza clorurilor topite se formează la suprafaţa anozilor de cărbune „compuşi" C_xCl_y, cu o slabă umectabilitate. După aceşti autori, aceasta este cauza formării filmului de gaz de pe anod şi a efectului anodic.

Natura acestor compuşi superficiali anodici va trebui, însă, clarificată prin experienţe viitoare, deoarece pare improbabil ca aceşti eventuali compuşi să fie principala cauză a efectului anodic, ci mai degrabă ei sînt rezultatul procesului de electroliză sau al efectului anodic.

III. EFECTUL ANODIC ÎN AMESTECURILE CRIOLIT-ALUMINĂ

Diversele valori ale densităţii critice de curent obţinute de mai mulţi autori pentru sistemul criolit-alumină diferă mult unele de altele din diverse cauze (anozi diferiţi, diferite geometrii ale celulelor, diferite purităţi ale substanţelor etc.).

În prezent, se admite că valoarea densităţii critice de curent îşi pierde semnificaţia sa cantitativă în afara condiţiilor experimentului respectiv [28]. Totuşi, calitativ, toate arată o creştere a densităţii critice de curent cu creşterea conţinutului de alumină din criolit. Un set de astfel de valori [29, 30] este dat în tabela 1.

Tabela 1

DENSITĂŢI CRITICE DE CURENT ÎN AMESTECURILE CRIOLIT – ALUMINĂ

Al_2O_3, % gr.	0,0	0,5	1,0	2,0	4,0	5,0	7,0	10,0
I_{cr}, A/cm^2	0,46	0,83	2,02	3,08	5,85	7,15	8,80	10,50

Beleaev şi colaboratorii [31] şi Wartenberg [32] au studiat capacitatea sărurilor topite de a umecta grafitul la diverse compoziţii ale fazei gazoase şi au găsit că umectabilitatea sărurilor este mult îmbunătăţită în prezenţa oxigenului. Deci, se ajunge la concluzia că mecanismul de reacţie nu este acelaşi în timpul electrolizei obişnuite şi în timpul efectului anodic.

Datele experimentale au arătat că efectul anodic se produce la o densitate de curent mai ridicată dacă la anod se depune oxigenul, în timp ce formarea fluorului este întotdeauna însoţită de valori foarte joase ale densităţii critice de curent. Astfel, Antipin şi Tiurin [33] au barbotat fluor gazos la interfaţa anod de grafit-electrolit, în timpul desfăşurării normale a electrolizei într-un amestec de Na_3AlF_6 + Al_2O_3 10% în greutate. Aceasta a dus la apariţia imediată a efectului anodic.

Analiza gazelor formate la anod arată, de asemenea, că fluorul joacă un rol important în mecanismul reacţiei anodice, în timpul producerii efectului anodic.

În tabela 2 se dau analizele probelor de gaz [34] la diferite intervale de timp, înainte şi în timpul efectului anodic.

Tabela 2

ANALIZA GAZELOR DE LA ANOD ÎNAINTE ŞI ÎN TIMPUL PRODUCERII EFECTULUI ANODIC

Timpul de luare a probelor în raport cu e.a., min	vol%			
	CO_2	CO	CF_4	C_2F_6
—120	85,8	14,2	—	—
0	43,7	46,0	9,5	0,8
16	73,2	25,8	0,9	0,1
95	87,0	13,0	—	—
—295	84,3	15,7	—	—
—35	79,6	20,4	—	—
0	75,1	23,4	0,9	0,6
2	59,5	34,0	5,0	1,5
6	51,3	39,6	7,3	1,8
12	84,7	15,3	—	—
—340	82,0	18,0	—	—
—65	79,6	20,4	—	—
0	37,5	47,3	14,6	0,6
5	27,9	56,6	14,6	0,9
7	34,9	53,7	10,2	0,2
9	55,7	40,7	3,3	0,1
11	73,4	26,2	0,3	0,1
13	80,4	18,4	0,3	0,1

Există două teorii principale care explică diferitele fenomene care se produc la anod în momentul depunerii ionilor de oxigen în timpul electrolizei ignee a amestecurilor criolit-alumină.

O teorie mai veche aparţine lui Drossbach [35, 36] după care anodul de cărbune este electrochimic neutru. Oxigenul se depune pe carbon şi apoi se degajă în stare gazoasă. Potenţialul anodic este determinat de presiunea parţială a oxigenului.

Din contra, Rempel şi Khodak [37, 38] propun o teorie nouă, electrochimică, a fenomenului, confirmată ulterior prin experienţele lui Stern şi Holmes [39].

Această teorie poate fi rezumată pe scurt astfel:

Valoarea potenţialului anodic este determinată de procesele fizico-chimice complexe care se produc la anod, la depunerea ionilor de oxigen. Aceste procese sînt de două feluri:

— O adsorbţie a oxigenului (eventual sub formă

atomică) pe carbonul anodului, cu formarea unui compus interstițial de tipul C_xO_y.

— Descompunerea și apoi desorbția acestor produși de descompunere de pe anod. Această din urmă etapă este în mod sigur o etapă lentă.

Suprafața grafitului este compusă atît din centri activi, adică din atomi de carbon care sînt slab legați de rețeaua cristalină, cît și din centri mai puțin activi, a căror legătură cu rețeaua cristalină este foarte puternică și, deci, au o reactivitate scăzută. Energia de activare nefiind constantă, fenomenul prezintă caractere diferite, în funcție de densitatea anodică a curentului de electroliză.

Dacă electroliza se efectuează la o densitate mică de curent, descărcarea ionilor de oxigen are loc numai pe centrii activi. În acest fel se formează compuși unde oxigenul este puternic legat de carbon și nu poate să treacă din nou în topitură sub formă ionică. Compușii astfel formați părăsesc repede anodul, în principal sub formă de CO.

Cînd densitatea de curent crește, reacția electrochimică antrenează și centri mai puțin activi, ceea ce are ca rezultat o pătrundere mai profundă a oxigenului în grafit. Oxigenul este acum mai slab legat de carbon și poate să se ionizeze și să treacă din nou în electrolit sub formă de ioni.

În sfîrșit, dacă densitatea de curent crește și mai mult, reacția electrochimică are loc pe centrii pe care în prealabil s-a adsorbit oxigen și disociația compușilor C_xO_y duce, în principal, la formarea CO_2. Deci, după teoria lui R e m p e l și K h o d a k, în ceea ce privește consumul de anozi, este mai avantajos să se lucreze la o densitate mai mare de curent.

A n t i p i n și K u d i a k o v [40, 41] au studiat compoziția gazului anodic în funcție de densitatea anodică de curent. Rezultatele pe care le-au obținut sînt o confirmare indirectă a teoriei lui Rempel și Khodak. Ei au pus în evidență două puncte de schimbare a pantei pe curba care reprezintă variația concentrației CO_2 în gazul anodic, în funcție de densitatea anodică de curent. Aceste rezultate confirmă existența schimbărilor în natura fenomenului, în funcție de densitatea anodică de curent, și arată că etapa care determină viteza oxidării carbonului este cea a disocierii compusului C_xO_y. Pînă în prezent nu se cunoaște o formulă exactă care să dea o relație între randamentul de curent catodic și compoziția gazului anodic. O parte din bioxidul de carbon format la anod poate să reacționeze cu metalul dizolvat în topitură sau cu spuma carbonică de la suprafața topiturii cu formare de oxid de carbon:

$$2Al_{(dizolvat)} + 3CO_2 = Al_2O_3 + 3CO \quad (I)$$

$$2Al_{(dizolvat)} + 3/2CO_2 = Al_2O_3 + C_{(spumă)} \quad (II)$$

$$CO_2 + C_{(spumă)} = 2CO \quad (III)$$

Este posibil să existe un conținut critic de alumină destul de scăzut, la care potențialul de descompunere a Al_2O_3 să fie același cu potențialul de descompunere a criolitului. Sub acest conținut critic de alumină, se degajă fluor la anod.

F r e j a q u e s [5] a găsit experimental că potențialul celulei în timpul electrolizei unui amestec de Na_3AlF_6 + 1,5 moli % Al_2O_3 cu un curent de 1A/cm² este de 1,87 V, care este același cu potențialul de descompunere al criolitei pe care el l-a calculat din reacția:

$$4Na_3AlF_6 + 3C = 4Al + 12NaF + 3CF_4;\ E^\circ = 1{,}87V$$

Faptul observat experimental, că densitatea critică de curent crește cu mărirea conținutului de Al_2O_3, ar exprima, deci, faptul că conținutul mai mare de Al_2O_3 necesită un potențial anodic mai ridicat, pentru a schimba mecanismul de reacție de la anod de la descărcarea oxigenului la o descărcare a fluorului.

Studiul lui W a r t e n b e r g [32] a demonstrat că umectabilitatea sărurilor topite se intensifică în prezența oxigenului.

B e l e a e v și colaboratorii [31] și A n t i p i n și colaboratorii [42] au arătat că există o relație de legătură între unghiul de contact al umectării și densitatea critică de curent. Aceste lucruri pot fi explicate în felul următor:

În timpul producerii efectului anodic, energia interfacială anod-electrolit diferă foarte mult de cea din timpul electrolizei obișnuite. Descărcarea primară a oxigenului va face ca suprafața anodului să constea din carbon cu atomi de oxigen chemosorbiți (echilibrul este dinamic, formîndu-se CO_2). Atomii de oxigen pot forma două legături covalente; fie o legătură dublă de tip chinonă la un atom de carbon, fie o punte de eter între doi atomi de carbon adiacenți. De asemenea este posibil ca oxigenul să formeze o legătură cu un atom de carbon de la suprafața anodului și o legătură cu unele specii de ioni prezenți în electrolit, de preferință cu un ion Al^{3+}, care are un potențial ionic ridicat. Un astfel de proces va intensifica umectabilitatea anodului. În prezent este admis faptul că în topitură ionii Al^{3+} sînt angajați într-un fel de complecși —Al—O—Al—, deci este destul de plauzibilă o configurație de tipul $C_{anod}—O_{ads}—Al—O—Al—$.

Potențialul extern aplicat nu va fi în stare să modifice foarte mult aceste legături, deoarece ele sînt legături puternice cu o polarizabilitate scăzută.

Cînd la anod se va depune fluorul, acesta va fi chemosorbit la suprafața anodului. În acest caz, potențialul extern aplicat va scădea gradul de umectare, așa cum s-a arătat și la cloruri. Prezența ionilor complecși în sistemul criolit-alumină va avea numai un efect mic, întrucît polarizabilitatea acestora este mică. De asemenea, se poate admite posibilitatea unei ionizări a fluorului gazos degajat la anod, datorită afinității ridicate a fluorului pentru electroni. O astfel de posibilitate este mult mai mică pentru CO sau CO_2.

Din datele de analiză a gazelor (tabela 2) pot fi stabilite unele concluzii cu privire la mecanismul reacțiilor de la anod, înainte și în timpul producerii efectului anodic. Un lucru trebuie remarcat, totuși, că datele privind analiza gazelor nu vor reflecta în mod exact compoziția gazului în timpul producerii efectului anodic, deoarece toate analizele sînt efectuate la temperatura camerei, la care compoziția de echilibru a amestecului de gaze diferă de compoziția amestecului de gaze din timpul efectului anodic.

Avînd în vedere datele obținute la analiza gazelor, pare plauzibil să se ia în considerare următoarele

reacții care s-ar putea produce în timpul efectului anodic:

$$CO_2 + F_2 = COF_2 + 1/2\ O_2 \quad (I)$$
$$CO_2 + 2F_2 = CF_4 + O_2 \quad (II)$$
$$2COF_2 = CO_2 + CF_4 \quad (III)$$
$$COF_2 = CO + F_2 \quad (IV)$$
$$C + 2F_2 = CF_4 \quad (V)$$

Constantele de echilibru ale acestor ecuații sînt date în tabela 3.

Tabela 3

CONSTANTELE DE ECHILIBRU LA DIVERSE TEMPERATURI ALE REACȚIILOR PRODUSE ÎN TIMPUL EFECTULUI ANODIC

Temperatura, °K	K_I	K_{II}	K_{III}	K_{IV}	K_V
300	$4{,}0\cdot10^{5}$	$1{,}9\cdot10^{41}$	$2{,}5\cdot10^{2}$	$1{,}6\cdot10^{-21}$	$9{,}1\cdot10^{109}$
1000	$4{,}5\cdot10^{3}$	$2{,}7\cdot10^{7}$	0,69	$1{,}4\cdot10^{-14}$	$1{,}0\cdot10^{28}$
2000	7,3	4,7	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$1{,}9\cdot10^{-4}$	$1{,}1\cdot10^{11}$

Faptul că fluorul nu apare în amestecul gazos care este analizat la temperatura camerei nu exclude prezența unor mari cantități de fluor în amestec la 1000°C. Producerea scăzută de CO_2 în timpul efectului anodic poate fi explicată, de asemenea, cu ajutorul acestor reacții. La temperatura ridicată a efectului anodic, cînd nu se mai depune oxigen la anod, complecșii de oxigen superficiali rămași pot fi desorbiți ca CO sau CO_2.

Anodul unei celule industriale este neideal și este nerealist să se creadă că acest anod are o densitate uniformă de curent și un potențial anodic uniform și că electrolitul care înconjoară anodul ar fi omogen. Prin urmare, unele părți ale anodului pot produce fluor, iar alte părți CO_2, astfel că ar putea fi posibilă o eventuală predetectare a efectului anodic. De asemenea, se mai observă că, uneori, efectul anodic apare și dispare înaintea stabilizării lui.

P i o n t e l l i și colaboratorii [43, 44, 45] au studiat efectul anodic în sistemul criolit-alumină pe diferite forme de anozi. Acești anozi, de diferite mărimi și suprafețe, au fost obținuți izolînd cu nitrură de bor anumite părți ale electrodului și lăsînd liberă o suprafață de forma și mărimea dorită, așa cum se vede în figura 2.

Un fenomen anormal care precede efectul anodic pentru băi cu conținut de 0,5—1% Al_2O_3 este apariția unor supratensiuni anodice [47, 48, 49]. Pentru toate tipurile de anozi, se observă că la intensități de curent apropiate de curentul critic, I_{cr}, tensiunea anodică variază discontinuu, sărind de la valoarea normală de 0,6—1V la două niveluri preferențiale, care corespund la 1,5—2,5 V și, respectiv, 2,7—3,7 V. Menținînd în continuare aceeași intensitate de curent, tensiunea poate fie să sară alternativ de la un nivel la altul, fie să intre în efect anodic. Pentru anumite tipuri de anozi, cum sînt anozii plani cu suprafața de lucru în jos sau în sus sau pentru cei concavi, nu întotdeauna se găsește același comportament. Acești anozi uneori intră în efect anodic, fără să mai prezinte cele două niveluri de supratensiune.

Dacă se aplică celulei o f.e.m. exterioară suficient de ridicată, care se trece printr-o rezistență externă

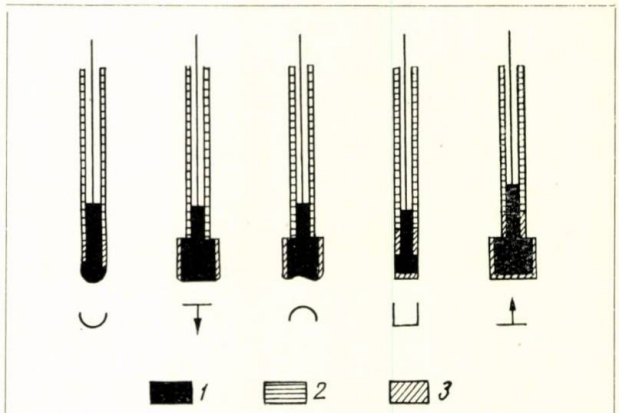


Fig. 2. Diverse forme de anozi folosite pentru studiul efectului anodic:
1 — cărbune; *2* — sinterorund; *3* — nitrură de bor.

variabilă R_c, care scade în timp, se observă că intensitatea curentului crește pînă la o anumită valoare I_{cr}, la care se intră în efect anodic. Această valoare I_{cr} depinde de compoziția băii, natura, forma și dimensiunile anozilor, temperatură, eventualele vibrații ale anozilor, legea de creștere a curentului, istoria electrodului etc. Timpul de tranziție între electroliza normală și efectul anodic poate să fie de fracțiuni de secundă [49, 50] sau chiar de cîteva secunde [51, 52].

Dacă se impune de la început celulei o valoare a tensiunii suficient de ridicată, la conținuturi de Al_2O_3 mai mici decît 1,5%, înainte de a se intra în efect anodic, se observă acele salturi de tensiune descrise, iar pentru conținuturi de Al_2O_3 mai mari de 1,5%, de obicei, se intră direct în efect anodic.

Așa cum s-a mai arătat, valorile lui I_{cr} cresc cu creșterea conținutului de Al_2O_3 din electrolit pentru toate tipurile de anozi. Totuși, valorile lui I_{cr} pentru aceeași concentrație de Al_2O_3 sînt mai mici pentru acele tipuri de anozi care nu permit o degajare ușoară a gazelor. Pentru conținuturi joase de Al_2O_3, influența formei anozilor este mică. În schimb, influența formei anozilor asupra lui I_{cr} este foarte importantă la concentrații mari de Al_2O_3.

În ceea ce privește influența aciditații băii, s-a găsit că introducerea de AlF_3 în baie micșorează ușor pe I_{cr} pentru toate tipurile de anozi [53]. De asemenea, nu s-a găsit nici o diferență de comportare între criolita naturală și criolita sintetică [54, 55].

O dată cu mărirea temperaturii, efectul anodic se produce la un I_{cr} mai mare [56]. Astfel, pentru un anod semisferic s-a găsit că la 1000°C, $I_{cr} = 0{,}85$ A/cm²; la 1050°C, $I_{cr} = 1$A/cm²; la 1100°C, $I_{cr} = 1{,}15$ A/cm², iar la 1150°C, $I_{cr} = 1{,}3$ A/cm².

S-a mai observat că, supunînd anodul unor vibrații, I_{cr} crește. Această creștere este mai mare pentru anozii plani și concavi.

Intensitatea critică de curent mai este influențată și de legea de creștere în timp a curentului. Astfel, s-a observat că pentru creșteri bruște ale curentului se obțin efecte anodice pentru valori ale lui I_{cr} mai mici.

Interesantă este și dependența lui I_{cr} de istoria electrodului. Astfel, pentru anozii semisferici noi duși de mai multe ori la efect anodic fără să fie scoși din baie I_{cr}, la început crește și apoi scade. Anozii plani

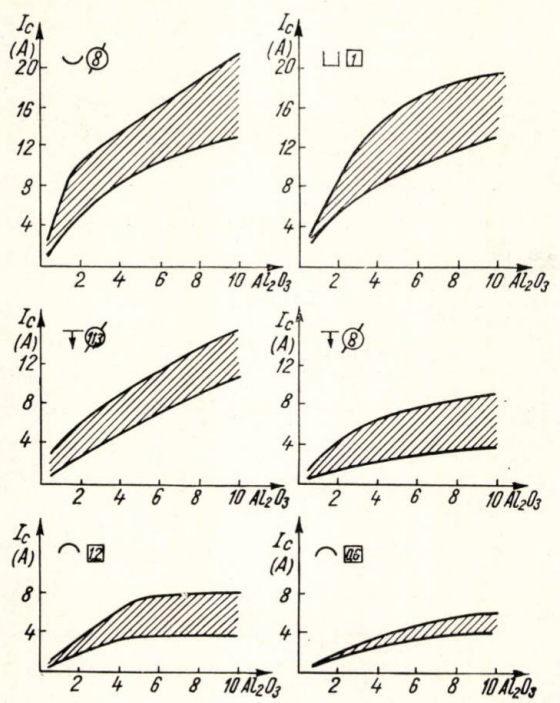


Fig. 3. Diagrame I_{cr} în funcție de conținutul de Al_2O_3 în criolit, pentru diverse tipuri de anozi; $t = 1\,050°C$.

și concavi noi prezintă o variație inversă. De asemenea, dacă după mai multe efecte anodice un anod este scos și apoi reintrodus în baie, se observă că valorile lui I_{cr} sînt mai mari [57].

În figura 3 sînt date valorile lui I_{cr} la temperatura de 1 050°C pentru diverse forme și dimensiuni ale anozilor, în funcție de conținutul de Al_2O_3 din criolit [43].

Dispersia mare a valorilor lui I_{cr} care se observă din figura 3 se poate datora atît unor cauze mai ușor de precizat, cum sînt: defecte de termostatare, diferențe între suprafețele aparente ale electrozilor, legea de creștere a curentului diferită, timpi diferiți de imersare a electrozilor în baie, înainte de provocarea efectului anodic, utilizarea de anozi noi sau vechi, atmosferă necontrolată etc., cît și unor motive care nu pot fi precizate, ca: microgeometrie și stare superficială a anozilor diferită, distribuția neuniformă a curentului, supraîncălziri locale, condiții diferite de degajare a gazelor etc. În plus, suprafața reală a electrodului variază în decursul electrolizei, ceea ce se traduce printr-o variație necontrolată a densității anodice de curent.

Pentru a observa ieșirea din efect anodic se mărește rezistența exterioară R_e dintre celulă și sursa de tensiune. Și în acest caz s-au observat comportări diferite ale electrozilor în funcție de forma și dimensiunile lor, legea după care variază R_e în timp sau eventualele vibrații [43]. Astfel, s-a observat că electrozii plani cu suprafața de lucru în jos și cei concavi ies din efect anodic cu mult mai greu decît cei semisferici, cilindrici și plani, cu suprafața de lucru în sus, probabil, din cauză că la aceștia din urmă degajarea bulelor de gaz de la anod se face mult mai ușor. În general, ieșirea din efect anodic este cu atît mai ușoară, cu cît este mai mic timpul în care anodul a funcționat în efect anodic.

S-a mai observat că vibrațiile impuse anodului provoacă imediata ieșire din efect anodic, chiar dacă intensitatea curentului este mai mare decît I_{cr}.

Un alt aspect interesant se manifestă pentru anozi plani și concavi la conținuturi mici de Al_2O_3. S-a observat că acești anozi intră și ies spontan din efect anodic, probabil, în ritmul eliminării bulelor de gaz de pe anod.

Se știe că la electroliza soluțiilor apoase are loc un fenomen asemănător cu efectul anodic de la electroliza sărurilor topite, dar probabil că cele două fenomene se datoresc unor cauze cu totul diferite. În timpul efectului anodic produs la electroliza soluțiilor apoase s-a observat o creștere importantă a temperaturii în vecinătatea anodului. De asemenea, în timpul efectului anodic produs în celulele industriale de fabricare a aluminiului s-a observat o creștere a temperaturii cu cîteva sute de grade în regiunea din imediata vecinătate a anodului. Totuși, măsurători recente, foarte exacte, ale temperaturii anodului într-o celulă de laborator, făcute de Fontana și Winand [58, 59] în timpul producerii efectului anodic într-un amestec $NaF—ZrF_4—ZrO_2$ au arătat că, de fapt, efectul anodic la electroliza sărurilor topite nu provoacă o ridicare importantă a temperaturii. Se știe că celulele industriale de fabricare a aluminiului sînt legate în serie la o sursă de tensiune continuă foarte ridicată, astfel că fiecare celulă este străbătută de o anumită intensitate de curent, indiferent dacă lucrează în efect anodic sau în regim de electroliză normală. În timpul efectului anodic toată puterea curentului se transformă în căldură, fapt care nu se întîmplă în celulele de laborator (unde intensitatea curentului scade), în acest fel explicîndu-se ridicarea temperaturii în celulele industriale.

Acești cercetători, studiind cu ajutorul difracției razelor X un anod care a fost supus un timp mai îndelungat efectului anodic, au descoperit în spectru o linie nouă, care se datorește probabil unui „compus" de tipul C_xF_y. Cu ajutorul acestor „compuși" s-a încercat explicarea efectului de memorie al electrodului despre care s-a amintit. Dar cercetătorii menționați au găsit că totuși efectul de memorie se manifestă doar atunci cînd electrodul a fost supus un timp mai îndelungat efectului anodic.

În prezent, este aproape unanim admis faptul că producerea efectului anodic este strîns legată de absența ionilor de oxigen din imediata vecinătate a electrodului [60, 61, 62]. Pentru un conținut dat de oxid în electrolit, există o densitate-limită de curent la care transportul ionilor de oxigen la suprafața anodului devine insuficient pentru a alimenta reacția anodică. În acest moment, electrolitul din imediata vecinătate a anodului devine total lipsit de oxigen, caracterul reacției anodice se schimbă, probabil scade umectabilitatea anodului și se intră în efect anodic. O dată cu intrarea în efect anodic, intensitatea curentului scade sub densitatea critică de curent, ceea ce permite o reaprovizionare a electrolitului din vecinătatea anodului cu ioni de oxigen, fapt care ar trebui să ducă la dispariția automată a efectului anodic. Totuși, acest lucru nu se observă, probabil, din

cauză că bulele de gaz formate la anod se încarcă negativ, fiind atrase electrostatic de către anod. De asemenea, chiar dacă, în anumite locuri, bulele de gaz se degajă de pe anod restabilind contactul între anod şi electrolit, totuşi densitatea locală de curent este atît de mare, încît se reintră imediat în efect anodic. În acest fel se explică de ce uneori electrozii intră şi ies spontan din efect anodic.

S-a mai observat că cu cît electrodul este mai poros cu atît densitatea critică de curent este mai mică. Aceasta, probabil, din cauză că transportul ionilor de oxigen în interiorul porilor se face mai greu din cauza degajării bulelor de gaz şi, deci, apare mai uşor polarizarea de concentraţie.

Pentru ieşirea din efect anodic în mod logic se impun două soluţii. O soluţie este mărirea concentraţiei ionilor de oxigen din topitură, ceea ce se şi face în celulele industriale de fabricare a aluminiului prin alimentarea lor cu Al_2O_3. O a doua soluţie ar fi scăderea tensiunii dintre electrozi, la o tensiune mai mică decît cea de apariţie a efectului anodic. În condiţii de laborator, soluţia este acceptabilă, dar în industrie este dificil de realizat fără a perturba celulele vecine. Totuşi, Fontana şi Winand [58, 59] propun ca pentru ieşirea din efect anodic la celulele industriale de fabricare a aluminiului să se facă un scurtcircuit între bornele celulei, scăzînd în acest fel tensiunea şi neperturbînd celulele vecine.

Aşa cum s-a arătat, fenomenologia efectului anodic este foarte complexă, acesta depinzînd de compoziţia băii, condiţiile de alimentare a celulei, natura, forma şi dimensiunile anozilor, vibraţiile mecanice ale anodului, temperatură, etc., precum şi de alte cauze mai dificil sau chiar imposibil de precizat, ca: istoria electrodului, starea sa superficială şi, în general, caracteristicile fizico-chimice ale regiunii de interfaţă, distribuţia locală a curentului şi a temperaturii, compoziţia şi starea de electrizare a gazelor anodice, caracteristicile fazei gazoase în regiunea anodică şi în contact cu suprafaţa anodului, proprietăţile interfaciale la contactul trifazic, viscozitatea băii în imediata vecinătate a electrodului, condiţiile de degajare a gazelor de la anod etc.

O asemenea complexitate a fenomenologiei explică de ce, cu toată importanţa industrială şi economică mare, legile generale ale efectului anodic sînt puţin cunoscute şi de ce cercetările s-au oprit numai asupra unor aspecte particulare, ajungîndu-se astfel la interpretări unilaterale.

Bibliografie

1. Wartenberg, H. V. În: Z. Elektrochem., **32,** nr. 2, 1926, p. 330.
2. Wertenberg, H. V. şi Wehner, G. În. Z. Elektrochem., **41,** nr. 3, 1935, p. 448.
3. Arndt, K. şi Probst, H. În: Z. Elektrochem., **29,** nr. 3, 1923, p. 323.
4. Elchardus, E. În: Compt. rend., **206,** serie C, 1938, p. 460.
5. Erejaques, M. În: Bull. soc. Franc. elec., **9,** nr. 4, 1949, p. 654.
6. Antipin, L. N. şi Tiurin, N. G. În: Zhur. fiz. Khim., **31,** nr. 8, 1957, p. 1103.
7. Drossbach, P. În: Z. Elektrochem, **55,** nr. 1, 1951, p. 38.
8. Drossbach, P. şi Krahl, P. În: Z. Elektrochem., **62,** nr. 1, 1958, p. 178.
9. Zaretski, A. S., Busse, V. B. şi Karakanov, A. A. În: Zhur. priklad. Khim., **34,** nr. 12, 1961, p. 2478.
10. Lantratov, M. F. În: Zhur. priklad. Khim., **34,** nr. 6, 1961, p. 1249.
11. Peake, J. S. şi Bothmell, M. R. În: J. Phys. Chem., **76,** nr. 10, 1954, p. 2656.
12. Lehman, D. S. În: Diss. Abs. **20,** nr. 5, 1959, p. 1192.
13. Good, R. J. şi Girifalco, L. A. În: J. Phys. Chem. **61,** nr. 4, 1957, p. 904.
14. Good, R. J., Girifalco, L. A. şi Krans, G. În: J. Phys. Chem., **62,** nr. 8, 1958, p. 1418.
15. Shams el Dim, A. M. În: Electrochim. Acta, **4,** nr. 1, 1960, p. 242.
16. Smith, J. W. „Electric Dipole Moments", Butterworths, London, 1955, p. 33.
17. Galasiu, I. În: St. cerc. chim., **18,** nr. 1, 1970, p. 65.
18. Hintenberger, H. În: Helv. Phys. Acta, **24,** nr. 2, 1951, p. 307.
19. Rudorff, W., Hoffmann, V., Rudorff, G., Endell, J. şi Ruess, G. În: Z. Anorg. Chem., nr. 1, **256,** 1948, p. 126.
20. Hennig, G. În: J. Chem. Phys., **20,** nr. 9, 1952, p. 1443.
21. Bloc, T. şi Herold, A. În: Compt. rend, **245,** 1960, p. 2039.
22. Mergault, P. În: Compt. rend., **240,** seria C, 1955, p. 765.
23. Mergault, P. şi Ahmadi, A. În: Compt. rend., **245,** seria C, 1960, p. 849.
24. Foster, L. M. În: J. Amer. Chem. Soc., **39,** nr. 1, 1956, p. 10.
25. Jacoud, R. Teză, Faculté des Sciences de Paris, 1967, p. 32.
26. Mashovetz, V. P. şi Alexandrov, Yu. K. În: Zhur. priklad. Khim., **43,** nr. 4, 1970, p. 811.
27. Baimakov, Y. V. În: Tr. Leningrad. Politekh. Inst., **304,** nr. 1, 1970, p. 41.
28. Delimarski, Yu. K. şi Markov, B. F. „Electrochimia rasplavlenih solei", Metalurghizdat, Moscova, 1960, p. 283–289.
29. Beleaev, A. I., Firţanova, M. A. şi Rappaport. M. „Elektrometalurgia alumina", Metalurghizdat, Moscova, 1953, p. 160–233.
30. Beleaev, A. I. „Fizico-himicieskie proţesî pri elektrolize alumina", Metalurghizdat, Moscova, 1947, p. 33–99.
31. Beleaev, A. I., Zemchuzina, E. A. şi Gherasimov, A. D. În: Zhur. fiz. Khim., **29,** nr. 10, 1955, p. 1979.
32. Wartenberg, H. V. În: Angew, Chem., **69,** nr. 2, 1957, p. 258.
33. Antipin, L. N. şi Tiurin, N. G. În: Zhur. fiz. Khim., **31,** nr. 5, 1957, p. 1103.
34. Krohn, C. H. Teză, The Tehnical University of Norway, Trondheim, Norway, 1963.
35. Drossbach, P. În: Z. Elektrochem., **40,** nr. 3, 1934, p. 605.
36. Drossbach, P. În: Z. Elektrochem., **42,** nr. 1, 1936, p. 66.
37. Rempel, S. I. şi Khodak, L. P. În: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **25,** nr. 6, 1950, p. 833.
38. Rempel, S. I. şi Khodak, L. P. În: Zhur. priklad. Khim., **26,** nr. 4, 1953, p. 857.
39. Stern, M. şi Holmes, G. În: J. Electrochem, Soc., **105,** nr. 8, 1958, p. 478.
40. Antipin, L. N. În: Zhur. Fiz. Khim., **28,** nr. 1, 1956, p. 5.
41. Antipin, L. N. şi Kudiakov, A. N. În: Zhur. Priklad. Khim., **29,** nr. 1, 1956, p. 6.
42. Antipin, L. N., Vazhenin, S. F. şi Salnikov, I. A. În: Zhur. Priklad. Khim., **31,** nr. 6, 1958, p. 1091.
43. Piontelli, R., Mazza, B. şi Pedeferri, P. În: La Metallurgia Italiana, **57,** nr. 2, 1965, p. 1.
44. Piontelli, R., Mazza, B. şi Pedeferri, P. În: Electrochim. Acta, **10,** nr. 7, 1965, p. 1117.
45. Piontelli, R., Mazza, B. şi Pedeferri, P. În: J. Electrochem. Soc., **114,** nr. 6, 1967, p. 652.
46. Piontelli, R. În: J. Chim. Phys., **49,** nr. 1, 1952, p. 29.
47. Piontelli, R. În: Aluminio, **22,** nr. 4, 1953, p. 731.
48. Piontelli, R. şi Montanelli, G. În: J. Chem. Phys., **22,** nr. 9, 1954, p. 1781.
49. Piontelli, R. şi Montanelli, G. În: Aluminio, **25,** nr. 1, 1956, p. 79.
50. Piontelli, R. În: Ann. New York Acad. Sci., **79,** nr. 6, 1960, p. 1025.
51. Mergault, P., Jacoud, R. şi Cochet, M. În: Compt. Rend., **270,** ser. C, 1970, p. 279.
52. Mergault, P., Jacoud, R. şi Bellissent, R. Compt. rend. **270,** ser. C, 1970, p. 385.
53. Piontelli, R. În: La Metallurgia Italiana, **52,** nr. 3, 1960, p. 469.
54. Mergault, P. şi Mas, L. În: Compt. rend. **265,** ser. C, 1967, p. 78.
55. Mergault, P., Gaudreau, B. şi Brunet-Lefort, C. În: Compt. rend., **266,** ser. C, 1968, p. 1332.
56. Piontelli, R. În: La Metallurgia Italiana, **52,** nr. 3, 1960, p. 478.
57. Piontelli, R., Sternheim, G. şi Fumagalli, F. În: Ricerca sci., **28,** nr. 2, 1958, p. 160.
58. Fontana, A. şi Winand, R. În: Electrochim. Acta, **16,** nr. 3, 1971, p. 257.
59. Fontana, A. şi Winand, R. În: Electrochim. Acta, **16,** nr. 3, 1971, p. 279.
60. Thonstad, J. În: J. Electrochem. Soc., **110,** nr. 6, 1964, p. 955.
61. Thonstad, J. În: Electrochim. Acta, **15,** nr. 12, 1970, p. 1569.
62. Thonstad, J. În: Electrochim. Acta, **15,** nr. 12, 1970, p. 1581.

R. Iatan

CU PRIVIRE LA PROBABILITATEA DE TRECERE A GRANULELOR PRIN OCHIURILE PĂTRATE ALE SITELOR DIN ȚESĂTURĂ

Sitele din sîrmă sînt utilizate pentru separarea granulometrică uscată a amestecurilor pulverulente din industria materialelor de construcții, industria chimică, industria alimentară etc. Acestea se execută din sîrme rotunde și mai rar profilate. Nu sînt admise sîrme care pot cauza dimensiuni eronate ale ochiurilor, ca, de exemplu, sîrme cu crăpături, cu îndoituri, cu înfășurări și alte defecte [1]. Ca materiale de execuție pot fi utilizate: oțel inoxidabil (l = 0,025—125 mm [2]), oțel de arcuri, oțel cu mangan, oțel crom-nichel, bronz fosforos (l = 0,036—0,125 mm [2]), alamă (l = 0,250—125 mm [2]), materiale plastice etc.

Ochiurile sitelor pot fi de forme diferite, cele mai des întîlnite în practica ciuruirii fiind cele pătrate și dreptunghiulare. Dimensiunile ochiurilor în timpul lucrului se modifică datorită deplasării sîrmelor la trecerea materialului printre ele, mai ales la sitele din sîrme subțiri. Pentru a se împiedica acest neajuns, sîrmele se gofrează în prealabil, măsură cu atît mai eficace, cu cît sîrmele sînt mai groase.

Pentru caracterizarea comportării în exploatare a sitelor din țesătură de sîrmă, în cele ce urmează se prezintă un studiu al probabilității de trecere a granulelor materialului pulverulent prin ochiurile sitelor. Printre factorii care influențează probabilitatea de trecere se pot enumera forma și dimensiunile ochiurilor și particulelor, grosimea sîrmei din care se execută sita, unghiul dintre sită și direcția de deplasare a particulelor, uzura sitei, temperatura mediului ambiant etc. Pentru calculul probabilității de trecere se consideră că particulele au formă sferică și că trec sigur prin sită atunci cînd în cădere nu ating sîrma.

În literatura de specialitate sînt redate relații de calcul al probabilității de trecere în cazul sitelor din țesătură de sîrmă cu ochiuri pătrate, așezate orizontal [3, 4, 5] sau înclinat [6]. Relațiile respective însă, nu iau în considerație ondularea sîrmei în împletitură, ondulare care influențează puternic separarea granulometrică — cu atît mai mult, cu cît grosimea sîrmei este mai mare — cînd unghiul dintre sită și direcția de deplasare a particulelor este diferit de 90°.

Probabilitatea de trecere rezultă ca raport între proiecțiile ariilor secțiunii maxime de trecere a granulelor printr-un ochi și a zonei de influență [7], pe un plan perpendicular pe direcția de deplasare a particulelor de material.

Site cu ochiuri pătrate, cu urzeala și bătătura de aceeași dimensiune * (fig. 1)

Relația de calcul al probabilității de trecere, pentru acest caz, se poate determina luînd în considerație figura 2. În urma calculului se obține:

$$P_0 = \frac{1 - \frac{d_p}{l}}{\left(1 + \frac{d}{l}\right)^2}\left[1 + \frac{d}{l}(1 - \operatorname{tg}\varphi) - \left(\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}\right)\frac{1}{\cos\varphi}\right], \quad (1)$$

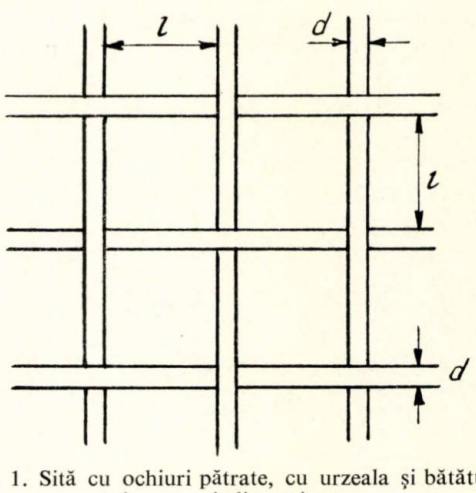


Fig. 1. Sită cu ochiuri pătrate, cu urzeala și bătătura de aceeași dimensiune.

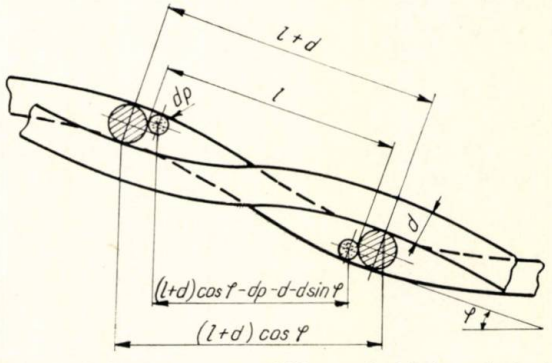


Fig. 2. Schemă pentru stabilirea relației de calcul al probabilității de trecere, cînd urzeala și bătătura au aceeași dimensiune.

* Urzeala este constituită din sîrmele paralele cu direcția de înclinare a sitei, iar bătătura din sîrmele așezate perpendicular pe primele.

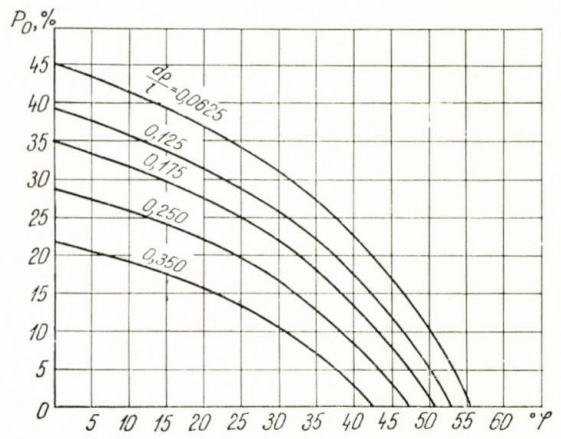


Fig. 3. Curbele de probabilitate pentru sita 8 STAS 1 077—67, în funcție de unghiul φ și diverse valori ale raportului d_p/l.

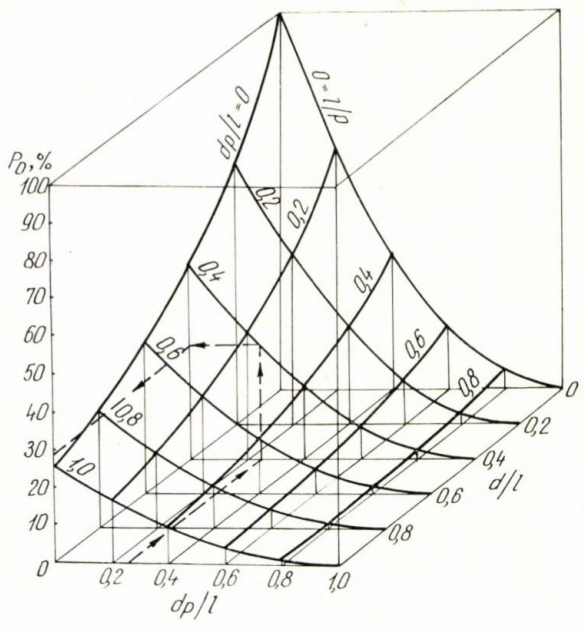


Fig. 4. Variația mărimii probabilității de trecere cu valoarea rapoartelor d/l și d_p/l pentru sitele orizontale (curba pentru $d_p/l = 0$ reprezintă raportul suprafață utilă/suprafață totală a sitei).

pentru $\varphi = 0$ rezultînd relația cunoscută în literatura de specialitate:

$$P_0 = \left(\frac{1 - \frac{d_p}{l}}{1 + \frac{d}{l}}\right)^2 \qquad (2)$$

S-au folosit notațiile:

P_0 este probabilitatea de trecere a granulelor prin ochiurile pătrate ale sitelor din țesătură de sîrmă cu urzeala și bătătura avînd aceeași dimensiune;

d_p — diametrul particulelor sferice, mm;

l — deschiderea ochiurilor, mm;

φ — unghiul de înclinare a sitei față de orizontală, cînd particulele cad vertical, sau unghiul dintre suprafața sitei și un plan normal pe direcția de deplasare a particulelor, cînd acestea parcurg alte traiectorii;

d — diametrul sîrmelor din urzeală (egal cu al bătăturii în cazul de față), mm.

Unghiul maxim de înclinare a sitei, pentru care probabilitatea de trecere este teoretic nulă, se obține prin egalarea relației (1) cu zero. Astfel:

$$\varphi_{max} = \arccos\left(\frac{\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}}{1 + \frac{d}{l}} \cos \gamma\right) - \gamma, \qquad (3)$$

unde:

$$\gamma = \operatorname{arctg} \frac{\frac{d}{l}}{1 + \frac{d}{l}}. \qquad (4)$$

Pentru sitele din țesătură de sîrmă cu ochiuri pătrate STAS 1077—67 valorile raportului adimensional d/l necesare pentru calculul probabilității de trecere sînt prezentate în tabela 1.

În figura 3, sînt redate curbele de variație a mărimii probabilității pentru sita din țesătură de sîrmă 8 STAS 1 077—67 în funcție de unghiul φ și diverse valori ale raportului d_p/l.

Variația mărimii probabilității de trecere cu valoarea rapoartelor d/l și d_p/l este redată în figura 4. Așa cum rezultă din figură, probabilitatea de trecere este mai mare pentru valori reduse ale raportului adimensional d/l, respectiv d_p/l. Din acest motiv este preferabil ca la aceeași deschidere a ochiului, să se utilizeze sitele ale căror valori ale raportului d/l sînt mici. O comparație din acest punct de vedere a sitelor standardizate în diverse țări [1, 2], [8 . . . 18] poate fi făcută cu ajutorul tabelei 1. Curbele de probabilitate se aplatizează cu cît particulele au dimensiunea mai apropiată de cea a ochiului sitei (fig. 4).

Modul de determinare a mărimii probabilității de trecere pentru oricare sită orizontală, în funcție de valoarea raportului d/l, respectiv d_p/l, este arătat prin linie întreruptă, urmărindu-se sensul indicat de săgeți. Pentru exemplificare s-au considerat $d/l = 0{,}394$, $d_p/l = 0{,}250$, obținîndu-se $P_0 \approx 29\%$, valoare ce se poate obține și cu ajutorul figurii 3.

Probabilitatea de trecere pentru orice sită din țesătură de sîrmă cu ochiuri pătrate poate fi determinată în funcție de probabilitatea sitei 8 STAS 1 077—67, pentru diverse valori ale raportului d_p/l, cu ajutorul relației:

$$P_{0,i} = \frac{1{,}94\, P_0}{\left[1 + \left(\frac{d}{l}\right)_i\right]^2} \left[A - B\left(\frac{d}{l}\right)_i\right], \qquad (5)$$

Tabela 1

VALORILE RAPORTULUI *d*/*l* PENTRU DIFERITE SITE DIN ȚESĂTURĂ DE SÎRMĂ [1,2,] [8 . . . 18]

l (mm)	STAS 1077—67	DIN 4189—68	DIN 4192—68	DIN 4188—64	GOST 3584—53 6613—53	GOST 12 184—66	GOST 3826—66	BS 481.1—71	USAS Z 23.1—61	JIS Z 8801—66	NF X 11 504—70
0,045*	0,622	0,711	—	0,800	0,778	—	—	—	—	—	0,711
	—	0,800	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,063*	0,635	0,571	—	0,714	0,714	—	—	0,635	0,699	0,619	0,714
	—	0,635	—	—	—	—	—	0,794	—	—	—
	—	0,714	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,789	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,090*	0,622	0,500	—	0,700	0,778	—	—	0,622	—	—	0,700
	—	0,622	—	—	—	—	—	0,789	—	—	—
	—	0,700	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,789	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,125*	0,640	0,448	—	0,720	0,720	—	—	0,640	0,728	0,696	0,720
	—	0,640	—	—	—	—	—	0,800	—	—	—
	—	0,720	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,800	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,180*	0,611	0,444	—	0,694	0,722	—	—	0,622	—	—	0,694
	—	0,622	—	—	—	—	—	0,778	—	—	—
	—	0,694	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,778	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,250*	0,640	0,400	0,560	0,640	0,520	—	—	0,640	0,720	0,696	0,640
	—	0,560	—	—	—	—	—	0,800	—	—	—
	—	0,640	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,800	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,355*	0,620	0,352	—	0,631	0,423	—	—	—	—	—	0,631
	—	0,507	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,620	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,789	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0 500*	0,630	0,280	0,440	0,630	0,440	0,400	0,400	0,500	0,680	0,580	0,630
	—	0,400	—	—	—	0,500	0,500	0,630	—	—	—
	—	0,500	—	—	—	(0,600)	(0,600)	—	—	—	—
	—	0,640	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,710*	0,634	0,254	0,451	0,634	—	—	—	—	—	0,493	0,634
	—	0,352	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,451	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,634	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1*	0,630	0,220	0,500	0,560	0,350	0,250	0,250	0,280	0,580	0,590	0,560
	—	0,280	0,630	—	—	0,320	0,320	0,355	—	—	—
	—	0,360	—	—	—	0,400	0,400	0,500	—	—	—
	—	0,500	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,560	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,4*	0,643	0,179	0,507	0,507	—	0,257	0,257	—	—	—	0,507
	—	0,229	0,600	—	—	0,321	0,321	—	—	—	—
	—	0,321	—	—	—	0,393	0,393	—	—	—	—
	—	0,450	—	—	—	0,464	0,464	—	—	—	—
	—	0,500	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2*	0,500	0,160	0,450	0,450	0,250	0,200	0,200	0,200	0,450	0,380	0,450
	—	0,200	0,560	—	—	0,250	0,250	0,280	—	—	—
	—	0,280	0,700	—	—	0,300	0,300	0,450	—	—	—
	—	0,450	—	—	—	0,500	0,500	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	0,600	0,600	—	—	—	—
2,8*	0,400	0,160	0,400	0,400	—	0,160	0,160	—	—	—	0,400
	—	0,200	0,500	—	—	0,250	0,250	—	—	—	—
	—	0,286	0,643	—	—	0,321	0,321	—	—	—	—
	—	0,400	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4*	—	0,140	0,313	0,350	—	0,150	0,250	0,178	0,343	0,270	0,350
	—	0,178	0,400	—	—	0,250	0,300	0,250	—	—	—
	—	0,249	0,500	—	—	0,300	—	0,350	—	—	—
	—	0,356	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,6*	0,400	0,127	0,250	0,286	—	—	—	—	—	—	0,286
	—	0,161	0,321	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,223	0,393	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,286	0,446	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,321	0,571	—	—	—	—	—	—	—	—
6,3	0,397	0,127	0,254	0,286	—	—	—	0,159	—	—	0,286
	—	0,159	0,317	—	—	—	—	0,222	—	—	—
	—	0,222	0,413	—	—	—	—	0,317	—	—	—
	—	0,286	0,444	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,317	0,508	—	—	—	—	—	—	—	—

NOTĂ: Deschiderile ochiurilor sitelor din această tabelă sînt cele recomandate de ISO R 565—67.
* Deschiderile preferențiale recomandate de ISO R 565—67.

Tabela 1 (continuare)

l (mm)	STAS 1077–67	DIN 4189–68	DIN 4192–68	DIN 4188–64	GOST 3584–53 6613–53	GOST 12 184–66	GOST 3826–66	BS 481.1–71	USAS Z 23.1–61	JIS Z 8801–66	NF X 11 504–70
8*	0,394	0,125	0,225	0,250	—	0,088	0,200	0,156	0,259	—	0,250
	—	0,156	0,275	—	—	0,150	0,250	0,200	—	—	—
	—	0,200	0,313	—	—	0,200	—	0,280	—	—	—
	—	0,250	0,350	—	—	0,250	—	—	—	—	—
	—	0,275	0,400	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,500	—	—	—	—	—	—	—	—
10	0,400	0,112	0,200	0,250	—	0,100	0,200	0,140	—	—	0,224
	—	0,140	0,250	—	—	0,200	—	0,180	—	—	—
	—	0,180	0,320	—	—	—	—	0,250	—	—	—
	—	0,250	0,400	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,500	—	—	—	—	—	—	—	—
11,2*	0,357	0,100	0,107	0,223	—	—	—	—	0,219	—	0,223
	—	0,125	0,223	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,161	0,250	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,223	0,286	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0 321	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0 357	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0 447	—	—	—	—	—	—	—	—
12,5	0,320	0,100	0,176	0,224	—	—	—	0,128	—	—	0,200
	—	0,128	0,200	—	—	—	—	0,160	—	—	—
	—	0,160	0,224	—	—	—	—	0,224	—	—	—
	—	0,224	0,256	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,288	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,320	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,400	—	—	—	—	—	—	—	—
16*	0,400	0,088	0,156	0,197	—	0,100	0,156	0,113	0,188	—	0,175
	—	0,113	0,200	—	—	0,156	—	0,140	—	—	—
	—	0,137	0,225	—	—	—	—	0,197	—	—	—
	—	0,200	0,250	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,313	—	—	—	—	—	—	—	—
20	0,250	—	0,160	0,158	—	0,080	—	—	—	—	0,158
	—	—	0,200	—	—	0,100	—	—	—	—	—
	—	—	0,250	—	—	0,125	—	—	—	—	—
	—	—	0,315	—	—	—	—	—	—	—	—
22,4*	0,223	—	0,143	0,158	—	—	—	—	—	—	0,158
	—	—	0,179	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,223	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,281	—	—	—	—	—	—	—	—
25	0,200	—	0,160	0,142	—	—	—	—	—	—	0,142
	—	—	0,200	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,252	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,320	—	—	—	—	—	—	—	—
31,5*	0,159	—	—	0,127	—	—	—	—	—	—	0,127
40	0,125	—	0,158	0,113	—	—	—	—	—	—	0,113
	—	—	0,200	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,250	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,313	—	—	—	—	—	—	—	—
45*	0,111	—	0,178	0,100	—	—	—	—	—	—	0,100
	—	—	0,222	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,278	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0,100	—	0,160	0,100	—	—	—	—	—	—	0,100
	—	—	0,200	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,250	—	—	—	—	—	—	—	—
63*	0,089	—	0,159	0,089	—	—	—	—	—	—	0,089
	—	—	0,199	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,254	—	—	—	—	—	—	—	—
80	0,079	—	0,156	0,079	—	—	—	—	—	—	0,079
	—	—	0,200	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,250	—	—	—	—	—	—	—	—
90*	0,070	—	0,139	0,070	—	—	—	—	—	—	0,070
	—	—	0,178	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,222	—	—	—	—	—	—	—	—
100	0,063	—	0,125	0,063	—	—	—	—	—	—	0,071
	—	—	0,160	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,200	—	—	—	—	—	—	—	—
125*	0,064	—	0,128	0,064	—	—	—	—	—	—	0,064
	—	—	0,160	—	—	—	—	—	—	—	—

unde:

$$A^* = \frac{1 - \frac{d_p}{l} \cdot \frac{1}{\cos \varphi}}{1 + \frac{d}{l}(1 - \operatorname{tg} \varphi) - \left(\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}\right)\frac{1}{\cos \varphi}}; \quad (6)$$

$$B^* = \frac{\operatorname{tg} \varphi + \frac{1}{\cos \varphi} - 1}{1 + \frac{d}{l}(1 - \operatorname{tg} \varphi) - \left(\frac{d}{l} + \frac{d_p}{l}\right)\frac{1}{\cos \varphi}} \quad (7)$$

Reprezentarea grafică a mărimilor A și B este redată, în funcție de unghiul φ și diverse valori ale raportului d_p/l, în figurile 5 și 6.

Site cu ochiuri pătrate, cu urzeala și bătătura de dimensiuni diferite

Pentru stabilirea relației de calcul al probabilității de trecere, în acest caz, se utilizează figura 7. Se obține:

$$P_1 = \frac{1 - \frac{d_p}{l}}{\left(1 + \frac{d_1}{l}\right)\left(1 + \frac{d}{l}\right)}\left[1 + \frac{d_1}{l}(1 - \operatorname{tg} \varphi) - \left(\frac{d_1}{l} + \frac{d_p}{l}\right)\frac{1}{\cos \varphi}\right], \quad (8)$$

pentru $\varphi = 0$ rezultînd:

$$P_1 = \frac{\left(1 - \frac{d_p}{l}\right)^2}{\left(1 + \frac{d_1}{l}\right)\left(1 + \frac{d}{l}\right)}, \quad (9)$$

unde s-au mai notat:

P_1 este probabilitatea de trecere a granulelor prin ochiurile pătrate ale sitelor din țesătură de sîrmă, cu urzeala și bătătura de dimensiuni diferite;

d_1 — diametrul sîrmelor din bătătură, mm.

Unghiurile maxime de înclinare a sitelor față de orizontală, pentru care probabilitatea de trecere este nulă, se determină cu ajutorul relațiilor (3) și (4), ținîndu-se seamă de specificul acestui caz.

Astfel de site [19] se întîlnesc mai rar în tehnica separării granulometrice, însă atunci cînd sînt utilizate se recomandă ca $d_1 < d$, pentru ca probabilitatea de trecere a particulelor să aibă o valoare cît mai ridicată. Acest lucru mai are și avantajul că, în acest fel, se realizează și o încărcare aproximativ egală a sîrmelor din tensionarea sitei, știut fiind faptul că la sitele fixate în cadre dreptunghiulare forța de întindere are valoare mai mare în lungul dimensiunii mari a cadrului (direcția de înclinare) decît în direcție perpendiculară pe aceasta [20].

Concluzii

a. Probabilitatea de trecere scade cu:

— creșterea grosimii sîrmelor de execuție a sitelor (fig. 4). Pentru valori scăzute ale raportului d/l,

* Raportul d/l este caracteristic sitei 8 STAS 1077—67.

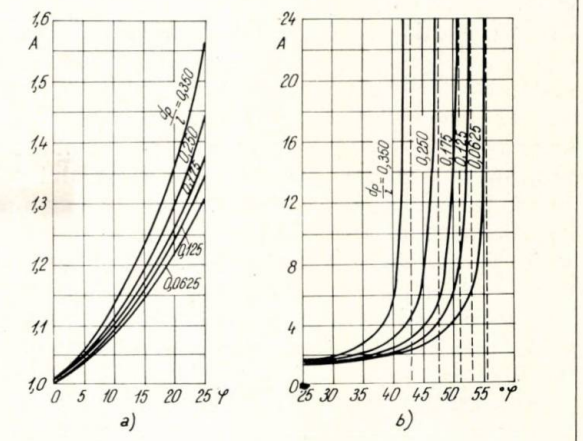


Fig. 5. Reprezentarea grafică a mărimii A, pe baza relației (6):

a — reprezentarea pentru $\varphi = 0 \ldots 25°$; *b* — reprezentarea pentru $\varphi = 25 \ldots 60°$. Dreptele verticale trasate cu linie întreruptă, corespunzînd unghiurilor φ_{max}, reprezintă asimptotele curbelor de variație a mărimii A.

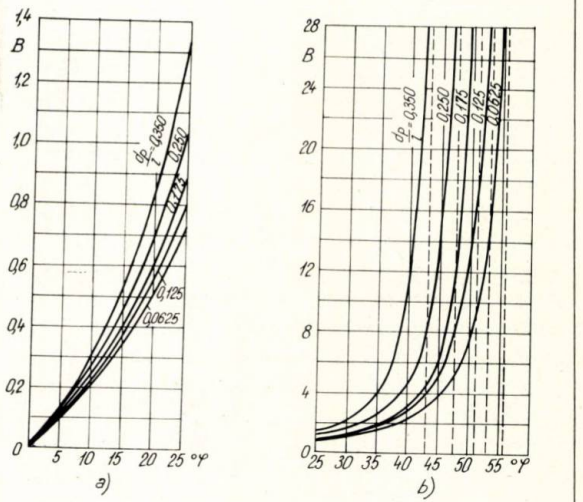


Fig. 6. Reprezentarea grafică a mărimii B, pe baza relației (7):

a — reprezentarea pentru $\varphi = 0 \ldots 25°$; b — reprezentarea pentru $\varphi = 25 \ldots 60°$. Dreptele verticale trasate cu linie întreruptă, corespunzînd unghiurilor φ_{max}, reprezintă asimptotele curbelor de variație a mărimii B.

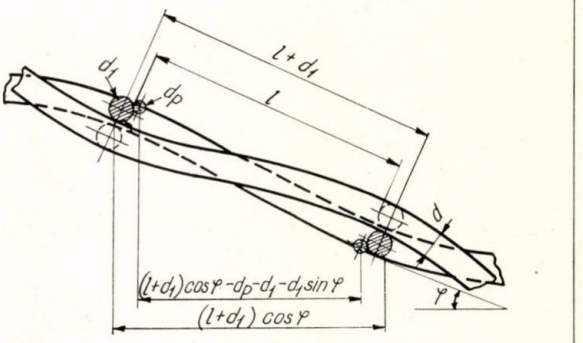


Fig. 7. Schemă pentru stabilirea relației de calcul al probabilității, cînd urzeala și bătătura au dimensiuni diferite.

particulele au o mai mare probabilitate de trecere în produsul util decît în caz contrar. Sitele cu d/l mic sînt mai elastice, amplitudinea vibraţiilor proprii este mai mare, ceea ce permite o separare mai avantajoasă. Nu trebuie uitat nici faptul că astfel de site au însă uzură mai accentuată şi probabilitatea mai mare de modificare a dimensiunilor ochiurilor în procesul de separare, mai ales cînd materialul pulverulent alunecă pe sită. Astfel de site, cu randament de separare ridicat, se recomandă a fi utilizate mai mult la ciuruirea prin aruncare. Ciuruirile sonice [19], al căror mod de funcţionare duce la uzura cea mai scăzută a sitelor, sînt maşinile care pot folosi cu cea mai mare eficienţă sitele cu valoare scăzută a raportului d/l;

— creşterea unghiului faţă de orizontală, cînd particulele cad vertical, sau cu micşorarea unghiului dintre suprafaţa sitei şi direcţia de cădere a granulelor, cînd acestea parcurg alte traiectorii (fig. 3). La valori ridicate ale unghiului φ probabilitatea de trecere cea mai mare o au particulele fine [7];

— creşterea dimensiunilor particulelor (fig. 3, 4), pentru granule cu dimensiunea egală cu latura ochiului probabilitatea de trecere fiind nulă.

b. Cînd sîrmele din care se execută sitele au dimensiuni diferite se recomandă ca urzeala să aibă dimensiunea mai mare, astfel încît probabilitatea de trecere să aibă valoare cît mai ridicată. Montarea corespunzătoare a sitelor conduce, în acest caz, şi la o utilizare mai bună a rezistenţei materialului de execuţie.

c. Din cele ce preced se constată că probabilitatea de trecere depinde, printre altele, de deschiderea ochiurilor şi grosimea sîrmelor din care sînt executate sitele. Recomandarea ISO R 565—67 dă indicaţii asupra valorilor preferenţiale şi secundare (tabela 1) ale deschiderilor ochiurilor, fără a face nici o referire la grosimea sîrmelor. Standardele existente la ora actuală în diverse ţări [1, 2], [8 . . . 18] nu prezintă uniformitate în ceea ce priveşte deschiderea ochiurilor sitelor din ţesătură. Ba, mai mult, chiar la aceeaşi dimensiune a ochiurilor, grosimea sîrmelor de execuţie este deosebită, obţinîndu-se valori diferite pentru raportul d/l a cărui mărime intră în relaţiile de calcul al probabilităţii de trecere.

Analizîndu-se datele din tabela 1, se poate observa că unele standarde nu prevăd anumite deschideri ale ochiurilor, prezentînd în schimb alte valori nerecomandate şi care nu au mai fost trecute aici. Dacă dimensiunea sîrmelor nu are influenţă sensibilă asupra procesului de separare granulometrică cînd sitele sînt montate în poziţie orizontală, nu acelaşi lucru se petrece cînd acestea sînt înclinate. Datorită ondulării sîrmelor în împletitură, grosimea acestora poate influenţa negativ eficacitatea separării, cu atît mai mult cu cît sîrmele sînt mai groase şi unghiul dintre sită şi direcţia de deplasare a particulelor este mai mic. Rezultă că este necesar pentru caracterizarea corectă a sitelor şi a eficacităţii acestora în exploatare, precum şi a posibilităţii de comparare a lor, din acest punct de vedere, să se indice pe lîngă deschiderea ochiurilor şi grosimea sîrmelor de execuţie.

d. Valoarea probabilităţii de trecere determinată cu relaţiile prezentate anterior reprezintă o valoare minimă, întrucît în practică aceasta este cu ceva mai mare, datorită faptului că o parte din particulele care se lovesc de sîrmele sitei pot trece în produsul util.

Bibliografie

1. * * * STAS 1 077—67. Site din ţesătură de sîrmă.
2. * * * DIN 4 188—64. Drahtsiebböden für Prüfsiebe.
3. Renert, M. Calculul şi construcţia utilajului chimic, **2**, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1971.
4. Peicu, R. A. Maşini pentru construcţii, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1966.
5. Levenson, L. B., Tigelnii, P. M. Maşini şi instalaţii de concasare şi sortare pentru prelucrarea pietrei (traducere din l. rusă), I.D.T., Bucureşti 1957.
6. Popescu, P., ş.a. Maşini de construcţii, Ed. tehnică, Bucureşti 1966.
7. Iatan, R. Asupra comportării în exploatare a sitelor din tablă. În: Construcţia de maşini, **23**, nr. 12, 1971, p. 719—722.
8. * * * DIN 4 189—68. Drahtgewebe aus Stahl, nichtrostendem Stahl und NE — Metalldraht.
9. * * * DIN 4 192—68. Drahtgewebe und Drahtgitter aus Federstahldraht.
10. * * * GOST 3 584—53. Setki pravalocinîe tkanîe s kvadratnîmi iaceikami kontrolnîe i visokoi tocinosti.
11. * * * GOST 6 613—53. Setki pravalocinîe tkanîe s kvadratnîmi iaceikami normalnoi tocinosti.
12. * * * GOST 3 826—66. Setki pravalocinîe tkanîe s kvadratnîmi iaceikami dlia rasseva sîpucih materialov.
13. * * * GOST 12 184—66. Setki pravalocinîe tkanîe s kvadratnîmi iaceikami obşcevo naznaceniia.
14. * * * BS 481.1—71. Specification for industrial wire mesh. Part 1. Woven annealed wire cloth square apertures, plain or twilled weave.
15. * * * USAS Z 23.1—61. Sieves for Testing Purposes.
16. * * * JIS Z 8.801—66. Sieves for Testing Purposes.
17. * * * NF X 11.504—70. Tamis et tamisage. Toiles metalliques et toles perforées dans les tamis de controle. Exigeance technique et verification.
18. * * * ISO R 565—67. Woven wire cloth and perforated plates in test sieves.
19. RHEWUM, Machines à tamiser par ondes sonores, prospect, 1967.
20. Munteanu, M. Influenţa vibraţiilor pînzei sitei asupra productivităţii sitelor vibratoare. În: Construcţia de maşini, **23**, nr. 11, 1969, p. 667—671.

L. Badea

MODELAREA MATEMATICĂ A BILANȚURILOR DE MATERIALE CU AJUTORUL TEORIEI RECIRCULAȚIEI

Modelarea matematică a bilanțurilor de materiale este un instrument important al ingineriei chimice pentru optimizarea dimensionării instalațiilor (stabilirea schemei tehnologice, determinarea capacităților operațiilor și utilajelor etc.) și exploatării acestora (eliminarea strangulărilor de producție, prezicerea efectului variațiilor condițiilor de lucru, îmbunătățirea controlului fabricației, analiza posibilităților introducerii calculatoarelor electronice de proces etc.).

Modelul matematic al bilanțului de materiale pentru un proces chimic este exprimat printr-un sistem de ecuații care reprezintă repartiția cantităților de materiale între elementele componente ale procesului (operații, utilaje, părți de utilaje etc.).

Datorită restricțiilor termodinamice și cinetice ale reacțiilor, majoritatea proceselor chimice anorganice și organice se realizează în practică în condițiile transformării incomplete ale materiilor prime în produse intermediare sau finite.

Restricțiile termodinamice se datoresc faptului că majoritatea reacțiilor sînt reversibile, în sistemul de reacție realizîndu-se un echilibru termodinamic la care vitezele de reacție într-un sens și în altul sînt egale.

Restricțiile cinetice sînt consecința faptului că multe reacții sînt însoțite, în paralel sau consecutiv, de reacții secundare. Viteza acestora și cantitățile de produse de reacție variază în funcție de condițiile procesului.

Se poate obține o valorificare ridicată a materiilor prime, chiar dacă procesul se desfășoară cu un randament de transformare (la o trecere) redus, prin îndepărtarea din proces a produselor de reacție și readucerea simultană în acesta a materiilor prime nereacționate și prin utilizarea produselor reacțiilor secundare ca materii prime în alte procese.

Modelarea matematică a bilanțurilor de materiale este indicată pentru procese care cuprind recicluri de produse, — la care numărul de operații sau utilaje este mare sau — care necesită analiza multor variante. Rezolvarea modelelor matematice cu un număr mare de variabile sau ecuații implică utilizarea calculatoarelor electronice.

Întocmirea modelului matematic al bilanțului de materiale pentru un proces chimic impune cunoașterea unei teorii care să permită exprimarea matematică a interdependenței dintre elementele componente ale procesului ținînd seama de randamentele de transformare ale materiilor prime și intermediare. O astfel de teorie este teoria recirculației denumită și teoria proceselor cu reciclu (1).

Ecuațiile generale ale bilanțului de materiale conform teoriei recirculației

Se consideră un proces format dintr-un reactor și o instalație de separare a produselor de reacție (fig. 1) care a atins regimul staționar referitor la constanța debitului de materie primă proaspătă, — de produs recirculat și — de produs rezultat din instalația de separare, precum și a condițiilor de lucru.

Prin trecerea prin reactor materia primă este transformată parțial într-un produs finit (sau intermediar) care împreună cu materia primă netransformată constituie produsul de reacție. În instalația de separare produsul de reacție este separat în:

— produsul finit care conține o parte din materia primă netransformată;

— materia primă netransformată care este parțial recirculată la reactor și restul este utilizată direct la un proces secundar.

Dacă materia primă este un component oarecare i ($i = A, B, \ldots, Z$), variația cantității acestuia la prima trecere (ciclu) prin reactor este:

$$dG_{1i} = f_i\, dt \tag{1.1}$$

f_i este debitul de component i proaspăt care alimentează reactorul;

t — timpul.

La a doua trecere, variația cantității de component i care alimentează reactorul este:

$$dG_{2i} = dG_{1i} + b_i\, r_i\, (dG_{1i} - (1 - a_i)\, dG_{1i}) - (1 - a_i)\, dG_{1i} = \\ = a_i\, dG_{1i} + b_i\, r_i\, a_i\, dG_{1i} \tag{1.2}$$

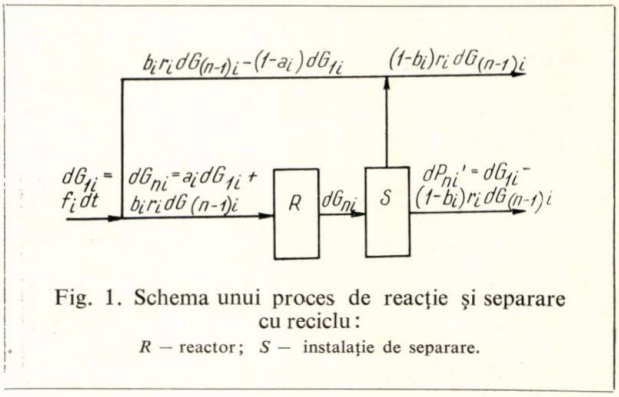


Fig. 1. Schema unui proces de reacție și separare cu reciclu:
R — reactor; S — instalație de separare.

a_i este raportul dintre cantitatea de component i proaspăt transformat în reactor şi cantitatea de component i proaspăt care alimentează reactorul;

$(1—a_i)$ — raportul dintre cantitatea de component i conţinut în produsul finit şi cantitatea de component i proaspăt care alimentează reactorul;

b_i — raportul dintre cantitatea de component i recirculat şi suma cantităţilor de component i recirculat şi — utilizat la un proces secundar;

r_i — raportul dintre cantitatea de component i netransformat şi cantitatea totală de component i care alimentează reactorul.

Mărimile a_i, b_i şi r_i se referă la o trecere şi se consideră constante în condiţii staţionare ale procesului.

La trecerile următoare ($n = 3, 4, \ldots, n$) variaţia cantităţii de component i care alimentează reactorul este:

$$dG_{3i} = dG_{1i} + b_i r_i dG_{2i} - (1 - a_i) dG_{1i} = a_i dG_{1i} + b_i r_i dG_{2i} \quad (1.3)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad \ldots\ldots$$

$$dG_{ni} = dG_{1i} + b_i r_i dG_{(n-1)i} - (1 - a_i) dG_{1i} = a_i dG_{1i} + b_i r_i dG_{(n-1)i} \quad (1.n)$$

Admiţînd că acumularea în proces este nulă, variaţia cantităţii de amestec i' rezultat ca produs finit din instalaţia de separare la trecerea n este:

$$dP_{ni'} = dG_{1i} - (1 - b_i) r_i dG_{(n-1)i} = (1 - a_i) dG_{1i} + dP_{nj} \quad (2)$$

în care:

$$dG_{1i} = a_i dG_{1i} + (1 - a_i) dG1_i$$

şi $i' = i + j$

$(1—b_i)r_i dG_{(n-1)i}$ este variaţia cantităţii de component i utilizat la un proces secundar la trecerea n;

$(1—a_i)\, dG_{1i}$ — variaţia cantităţii de component i conţinut în produsul finit rezultat la trecerea n;

dP_{nj} — variaţia cantităţii de component j rezultat prin transformarea componentului i la trecerea n ($j = A', B', \ldots, Z'$).

Eliminînd consecutiv din ecuaţiile (1.1)—(1.n) mărimile G_{1i}, G_{2i}, G_{3i}, ..., $G_{(n-1)i}$ se obţine:

$$dG_{1i} = f_i dt \quad (3.1)$$

$$dG_{2i} = a_i f_i dt + b_i r_i a_i f_i dt = a_i f_i (1 + b_i r_i) dt \quad (3.2)$$

$$dG_{3i} = a_i f_i dt + b_i r_i (a_i f_i (1 + b_i r_i) dt) = a_i f_i (1 + b_i r_i + b_i^2 r_i^2) dt \quad (3.3)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad \ldots\ldots$$

$$dG_{ni} = a_i f_i dt + b_i r_i (a_i f_i (1 + b_i r_i + b_i^2 r_i^2 + \ldots + b_i^{n-2} r_i^{n-2}) dt) = a_i f_i (1 + b_i r_i + b_i^2 r_i^2 + \ldots + b_i^{n-1} r_i^{n-1}) dt \quad (3.n)$$

Înmulţind şi împărţind ecuaţia (3.n) cu $(1—b_i r_i)$ se obţine:

$$dG_{ni} = \frac{a_i f_i}{(1 - b_i r_i)} (1 - b_i r_i) + b_i r_i (1 - b_i r_i) + b_i^2 r_i^2 (1 - b_i r_i) + \ldots + b_i^{n-1} r_i^{n-1} (1 - b_i r_i) dt = a_i f_i \frac{1 - b_i^n r_i^n}{1 - b_i r_i} dt \quad (4)$$

Prin integrarea ecuaţiei (4).

$$\int dG_{ni} = \int a_i f_i \frac{1 - b_i^n r_i^n}{1 - b_i r_i} dt$$

se obţine:

$$G_{ni} = a_i f_i t \frac{1 - b_i^n r_i^n}{1 - b_i r_i} + C \quad (5)$$

C este constanta de integrare.

La $t = 0$, $G_{ni} = 0$ şi $C = 0$ şi ecuaţia (5) devine:

$$G_{ni} = a_i f_i t \frac{1 - b_i^n r_i^n}{1 - b_i r_i} \quad (6)$$

Deoarece totdeauna $r < 1$ şi în condiţii staţionare $n = \infty$

$$\lim_{n \to \infty} b_i^n r_i^n = 0$$

şi ecuaţia (6) se poate scrie:

$$G_{ni} = \frac{a_i f_i t}{1 - b_i r_i} \quad (7)$$

Ecuaţia (7) exprimă cantitatea de component i care alimentează reactorul la trecerea n prin acesta.

Mărimea r_i se determină din relaţia cinetică a reacţiei chimice respective:

$$r = f(w)$$

w este viteza de reacţie determinată experimental.

Ecuaţiile de calcul ale bilanţului de materiale

Atunci cînd în calculele de bilanţ se folosesc valorile debitelor de materiale (cantităţi pe unitatea de timp) şi procesul respectiv poate fi considerat că funcţionează în regim staţionar, în locul ecuaţiilor (1)—(2) pot fi folosite ecuaţii liniare.

Procedînd în acest mod, ecuaţiile (1.1)—(1.n) se înlocuiesc cu următoarele ecuaţii:

$$g_{1i} = f_i \quad (8.1)$$

$$g_{2i} = a_i g_{1i} + b_i r_i a_i g_{1i} \quad (8.2)$$

$$g_{3i} = a_i g_{1i} + b_i r_i g_{2i} \quad (8.3)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad \ldots\ldots$$

$$g_{ni} = a_i g_{1i} + b_i r_i g_{(n-1)} \quad (8.n)$$

$g_{ni} = \frac{G_{ni}}{t}$ este debitul total de component i care alimentează reactorul la trecerea n.

Printr-un raţionament identic ca în cazul stabilirii ecuaţiei (7) se obţine:

$$g_{ni} = \frac{a_i f_i}{1 - b_i r_i} \tag{9}$$

Împărţind ecuaţia (9) cu f_i se obţine:

$$k_i = \frac{g_{ni}}{f_i} = \frac{\frac{a_i f_i}{1 - b_i r_i}}{f_i} = \frac{a_i}{1 - b_i r_i} \tag{10}$$

k_i este coeficientul de recirculaţie care reprezintă raportul dintre cantitatea totală de component i care alimentează reactorul şi cantitatea de component i proaspăt.

Deoarece în cazul regimului staţionar $n = \infty$ se poate considera $g_{(n-1)} = g_{ni}$ şi ecuaţia (8.n) se poate scrie:

$$g_{ni} = a_i g_{1i} + b_i r_i g_{ni}$$

sau:

$$g_{ni} = g_{1i} - (1 - a_i) g_{1i} + b_i r_i g_{ni}$$

sau încă, exprimînd g_{1i} prin ecuaţia (8.1):

$$g_{ni} = f_i - (1 - a_i) f_i + b_i r_i g_{ni} \tag{11}$$

Din ecuaţia (11) rezultă debitul de component i recirculat la trecerea n:

$$q_{ni} = g_{ni} - f_i = b_i r_i g_{ni} - (1 - a_i) f_i \tag{12}$$

Înlocuind ecuaţia (2) cu ecuaţia liniară:

$$p_{ni'} = g_{1i} - (1 - b_i) r_i g_{(n-1)i} = (1 - a_i) g_{1i} + p_{nj} \tag{13}$$

şi înlocuind în ecuaţia (13) $g_{(n-1)i} = g_{ni}$ şi $g_{1i} = f_i$, se obţine:

$$p_{ni'} = f_i - (1 - b_i) r_i g_{ni} = (1 - a_i) f_i + p_{nj} \tag{14}$$

în care:

$$f_i = a_i f_i + (1 - a_i) f_i$$

$p_{ni'} = \frac{P_{ni'}}{t}$ este debitul de amestec i' rezultat ca produs finit la trecerea n;

$p_{nj} = \frac{P_{nj}}{t}$ — debitul de component j rezultat prin transformarea componentului i la trecerea n.

Cînd produsul finit este un amestec format din mai mult de doi componenţi ecuaţia (14) se scrie:

$$p_{ni'} = f_i - (1 - b_i) r_i g_{ni} = (1 - a_i) f_i + \sum p_{nj} \tag{15}$$

Mărimea Σp_{nj} se exprimă prin randamentele de transformare ale componentului i în component j după n treceri:

$$\sum p_{nj} = \sum k_i c_{1j} f_i = \sum c_{nj} f_i \tag{16}$$

c_{1j} este randamentul de transformare al componentului i în component j la o trecere;

$c_{nj} = k_i c_{1j}$ — randamentul de transformare al componentului i în component j după n treceri.

Mărimea c_{1j} se determină experimental.

Ecuaţiile (10)—(16) permit calculul rapid al diferitelor variante de bilanţ de materiale pentru procese care cuprind recicluri de produse.

Exemplu:

Se consideră un proces de obţinere a olefinelor prin piroliza etanului. Procesul constă dintr-un cuptor (reactor) şi o instalaţie de separare a olefinelor conţinute în amestecul componenţilor de reacţie (gaz de piroliză). O parte din etanul netransformat (separat în instalaţia de separare) este recirculat la cuptor, o altă parte rămîne în amestec cu olefinele separate, iar restul serveşte ca materie primă într-un alt proces.

Compoziţia gazului de piroliză (% masă) la o trecere prin cuptor — determinată experimental — este:

H_2	=	4
CH_4	=	5
C_2H_4	=	47
C_2H_6	=	40
C_3	=	1
C_4	=	2
C_{5+}	=	1
		100

Etanul transformat efectiv în proces reprezintă 98% gr.

Etanul netransformat recirculat reprezintă 80% din suma cantităţilor de etan recirculat şi — utilizat în alt proces.

Debitul de etan proaspăt care alimentează cuptorul este: 10 000 kg/h.

Se cere să se calculeze bilanţul de materiale al procesului.

1. Coeficientul de recirculaţie.

Conform datelor problemei rezultă:

$$a_i = 98/100 = 0{,}98$$

$$b_i = 80/100 = 0{,}8$$

$$r_i = 40/100 = 0{,}4$$

$$i = C_2H_6$$

Introducînd aceste valori în ecuaţia (10) se obţine:

$$k_i = \frac{0{,}98}{1 - 0{,}8.0{,}4} = 1{,}4411$$

2. Debitul total de etan care alimentează cuptorul calculat cu ecuaţia (10) este:

$$g_{ni} = 1{,}4411.10\,000 = 14\,411 \text{ kg/h}$$

3. Debitul de etan folosit în alt proces este:

$$(1 - b_i) r_i g_{ni} = (1 - 0{,}8)\, 0{,}4.14\,411 = 1153 \text{ kg/h}.$$

4. Debitul de etan recirculat la cuptor calculat cu ecuaţia (12) este:

$$q_{ni} = 0{,}8.0{,}4.14\,411 - (1 - 0{,}98)\, 10\,000 = 4\,411 \text{ kg/h}.$$

5. Debitul amestecului de olefine rezultat din instalaţia de separare, calculat cu ecuaţia (15) este:

$$p_{ni'} = 10\,000 - (1 - 0{,}8)\, 0{,}4.14\,411 = 8847 \text{ kg/h}.$$

6. Debitele componenților amestecului de olefine. Conform datelor problemei randamentele de transformare ale etanului (c_{1j}) sînt:

$$H_2 = 4/100 = 0{,}04$$
$$CH_4 = 5/100 = 0{,}05$$
$$C_2H_4 = 47/100 = 0{,}47$$
$$C_3 = 1/100 = 0{,}01$$
$$C_4 = 2/100 = 0{,}02$$
$$C_{5+} = 1/100 = 0{,}01$$

Debitele componenților amestecului (p_{nj}) calculate cu ecuația (16) sînt:

$$p_{nH_2} = 1{,}4411.0{,}04.10000 = 577 \text{ kg/h}$$
$$p_{nCH_4} = 1{,}4411.0{,}05.10000 = 721 \text{ kg/h}$$
$$p_{nC_2H_4} = 1{,}4411.0{,}47.10000 = 6\ 773 \text{ kg/h}$$
$$p_{nC_3} = 1{,}4411.0{,}01.10000 = 144 \text{ kg/ h}$$
$$p_{nC_4} = 1{,}4411.0{,}02.10000 = 288 \text{ kg/h}$$
$$p_{nC_{5+}} = 1{,}4411.0{,}01.10000 = 144 \text{ kg/h}$$
$$\Sigma_{pnj} = 8\ 647 \text{ kg/h}$$

Debitul de etan este:

$$(1 - a_i) f_i = (1-0{,}98)\ 10\ 000 = 200 \text{ kg/h}.$$

Debitul amestecului de olefine (inclusiv etanul rămas în amestec) calculat cu ecuația (15) este:

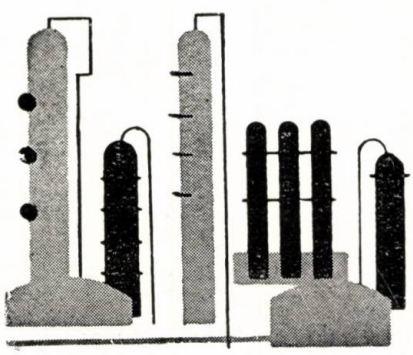
$$p_{ni'} = 200 + 8\ 647 = 8\ 847 \text{ kg/h}.$$

7. Verificarea bilanțului de materiale:

Debitul (kg/h):	Intrare	Ieșire
f_i	10 000	—
q_{ni}	4 411	4 411
$p_{ni'}$	—	8 847
$(1 - b_i)\, r_i\, g_{ni}$	—	1 153
g_{ni}	14 411	14 411

Bibliografie

1. Naghiev, M. F., Ucenie o reţirculaţionih proţesah v himicesko tehnologhii, Baku, Azerbaigeanskoe Gosudarstvenoe Izdatelistvo, 1965



M. Munteanu

CONTROLUL CERNERII PE SITELE VIBRATOARE PRIN EVALUAREA INDICELUI SEGREGAȚIEI

Sitele vibratoare sînt cele mai răspîndite utilaje de separare granulometrică uscată, deoarece acoperă un domeniu dimensional foarte larg al granulelor, se obțin separări de calitate înaltă și în același timp o productivitate ridicată datorită faptului că atunci cînd sitele sînt montate în cadrul unor linii tehnologice cu flux continuu se prescriu variații limitate ale cantității și granulației materialului cernut, se impune cu necesitate o analiză cantitativă și calitativă a fenomenului cernerii. Procesul cernerii depinde, în esență, de patru grupe de factori: caracteristicile materialului, parametrii excitației vibratorii, parametrii tehnologici și parametrii constructivi ai sitei. Datorită numărului mare de factori, cît și caracterului aleator al deplasării granulelor și trecerii lor prin ochiurile sitei, un studiu detaliat este deosebit de dificil. Există o mare varietate de site vibratoare. Cele mai complet studiate din punct de vedere dinamic și mai răspîndite sînt sitele cu elemente elastice de caracteristică liniară, ca, de exemplu, cele menționate în lucrările [9, 10, 11]. Studiul fenomenului cernerii a fost foarte puțin dezvoltat comparativ, de exemplu, cu vibrotransportul. Gradul de dificultate al acestei probleme apare sugestiv din monografia [1], pe parcursul căreia se studiază comportarea unei singure granule de o anumită formă pe un plan vibrator.

În lucrările [12] și [13] ale autorului se face o analiză critică a numeroase lucrări ce abordează fenomenul cernerii și se propune un model matematic al separării granulometrice cu un caracter mai general decît alte modele cunoscute și cu aplicabilitate relativ simplă. Tot în lucrarea [12] este dezvoltată și o metodă experimentală statistică de trasare a curbelor de separare granulometrică de-a lungul sitei. Desfășurarea procesului cernerii pe sita vibratoare se produce prin deplasarea continuă, în salturi mici, a materialului de la capătul de alimentare înspre capătul de deversare. Cernerea depinde esențial de o bună segregație a materialului pe tot parcursul său de-a lungul sitei, așa cum se remarcă și în lucrarea [7]. În cele ce urmează se propune o metodă de evaluare indirectă a fenomenului segregației în orice punct al sitei, procesul cernerii fiind staționar. Acest studiu poate constitui o bază pentru o metodă de control și de reglare de tipul „feed back control" a sitelor, care constituie puncte nevralgice, din acest punct de vedere, în cadrul liniilor tehnologice automatizate. Astfel, dacă se calculează periodic un indice al segregației, aceasta poate fi activată automat, dacă este cazul, fie prin mijloace directe (parametrii vibrației, grosimea stratului de material etc.), fie prin mijloace suplimentare indirecte.

1. Modelul matematic al cernerii dezvoltat în lucrările [12] și [13]

În ipoteza unei site vibratoare, alimentate continuu și constant la un capăt al ei cu material granulos de aceeași greutate specifică, cu o granulație spațial asemănătoare și cu o distribuție granulometrică omogenă după înălțimea stratului de material, s-a dedus următoarea ecuație integrodiferențială ce caracterizează separarea de-a lungul sitei:

$$\frac{\partial C(\rho,x)}{\partial x}\int_{\rho_{min}}^{\rho_{max}}(C(\lambda,\ x)\ d\lambda = -\varkappa(\rho,\ \rho_s)\cdot C(\rho,\ x) \qquad (1)$$

unde:

ρ este „diametrul" granulei, adică o dimensiune ce caracterizează capacitatea granulei de a trece prin ochiurile sitei de analiză (pentru granulele sferoidale această mărime coincide cu diametrul);

$C(\rho, x)$— funcția ce caracterizează distribuția granulelor după diametre pentru volumul de material unitar mărginit la distanța x de-a lungul sitei;

$\varkappa(\rho, \rho_s)$ — factor de cernere (factor de proporționalitate);

ρ_s — dimensiunea caracteristică a ochiului sitei (diametru, latura pătratului etc.).

Materialul alimentat, avînd o granulație ce respectă inegalitățile $0 < \rho_{min} \leqslant \rho \leqslant \rho_{max}$ și $\rho_{min} < \rho_s < \rho_{max}$, se împarte în „$n$" clase de granule ce pot trece prin ochiurile sitei, de granulație oricît de îngustă dorim. Clasa „i" de granule este intervalul cel mai mic în care sînt cuprinse toate granulele cu diametre între ρ_{i-1} și ρ_i.

În această ipoteză, soluția ecuației integrodiferențiale (1) este sistemul:

$$\alpha_0 \ln \varphi_j = -\varkappa_j x + \sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i}{\varkappa_{ij}}(1-\varphi_{ij}) \quad i = 1,2,\ldots n \qquad (2)$$

unde:

$\varphi_j = \varphi_j(x)$ este ecuația curbei de separare granulometrică corespunzătoare clasei j;

α_j — cantitatea de granule din clasa j conținută într-un volum unitar al materialului de alimentare;

α_0 — cantitatea de granule ce nu poate trece prin ochiurile sitei (reziduul) conținută într-un volum unitar al materialului de alimentare;

$\varkappa_j$ — factorul de cernere corespunzător clasei j;

$\varkappa_{ij} = \frac{\varkappa_i}{\varkappa_j}$ — factorul de cernere relativ;

Relația de calcul al factorului $\varkappa_j$ este:

$$\varkappa_j = \frac{a_j}{l_j - D} \tag{3}$$

unde:

$$D = \frac{\sum_{r=1}^{n} \frac{\alpha_r}{a_r} l_r}{1 + \sum_{r=1}^{n} \frac{\alpha_r}{a_r}} \tag{4}$$

$$a_r = -\alpha_0 \ln \varphi_{0r}$$

în care φ_{0r} reprezintă valori determinate experimental la distanțele l_r ($r = 1, 2, \ldots$) de-a lungul sitei.

Curbele de separare granulometrică $\varphi_j = \varphi_j(x)$, trasate cu ajutorul ecuației (2), arată valoarea diminuării cantităților de material corespunzătoare celor „n" clase de granulație dintr-un volum unitar inițial. Curba totală a separării este definită prin:

$$\varphi_t = \frac{\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varphi_i(x)}{\sum_{i=1}^{n} \alpha_i} \tag{5}$$

Curba de variație a concentrației clasei j de-a lungul sitei este definită prin funcția concentrației:

$$\Gamma_j = \Gamma(\rho_{j-1}, \rho_j, x) = \frac{\alpha_j \varphi_j(x)}{\alpha_0 + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varphi_i(x)} \tag{6}$$

Trasarea curbei de variație a concentrației totale se face cu ajutorul funcției totale a concentrației:

$$\Gamma_t(x) \frac{\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varphi_i(x)}{\alpha_0 + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varphi_i(x)} \tag{7}$$

Tot în lucrarea [12] sînt deduse și alte relații utile, ca: debitul în funcție de valorile-limită ale curbelor de separare și de lungimea saltului materialului pe sită (pentru cazul cel mai frecvent cînd materialul înaintează prin salturi mici de-a lungul sitei). Domeniul și condițiile de aplicabilitate a acestor formule este amplu analizat în lucrarea [12].

2. Probabilitatea de trecere a unei granule prin ochiurile sitei, ca mărime comparativă în legătură cu fenomenul segregației

Din grupul mare de factori de care depinde cernerea și a căror influență este, în general, greu de precizat se desprinde un mic număr pentru care, din motive constructive și dimensionale, se poate stabili un indice orientativ, cel puțin pentru unele cazuri particulare.

Pe lîngă factorii amintiți în general la începutul lucrării, eficiența cernerii este în dependență directă de următorii factori legați de aspectul dimensional al pînzei și al granulelor:

1) dimensiunea absolută a ochiurilor sitei;

2) forma ochiurilor sitei;

3) dimensiunea relativă a granulei față de cea a ochiurilor prin care trebuie să treacă;

4) procentul deschiderii ochiurilor față de suprafața totală de cernere;

5) unghiul cu care granulele ciocnesc suprafața de cernere;

6) viteza relativă a granulei față de pînza sitei în momentul ciocnirii.

Deși ultimii doi factori depind de regimul de mișcare a granulelor, au fost luați împreună, deoarece o imagine a eficienței cernerii granulelor de un anumit diametru, în raport cu toți acești factori, este dată de probabilitatea trecerii granulei printr-un ochi de formă și dimensiuni date.

Cazul general al probabilității de trecere pentru o granulă de o formă oarecare nu a fost încă studiat, cu excepția granulelor sferoidale în cădere liberă verticală pe o plasă de sîrmă rotundă, cu ochiuri pătrate sau dreptunghiulare.

Nu a fost luat în considerare nici aspectul dinamic al problemei, adică viteza de impact, mișcările de rotație ale granulei în jurul axei proprii etc. Cu toate acestea, și simpla probabilitate geometrică poate folosi în aprecierea fenomenului cernerii.

În lucrarea [14] se dau relațiile pentru calculul probabilității „p" pentru ca o granulă sferoidală de diametru ρ să cadă printr-un ochi dintr-o singură aruncare în unghi drept, fără a lovi marginea ochiului.

Sînt tratate următoarele cazuri:

a) ochiurile pătrate cînd nu se ține seamă de dimensiunea sîrmei ochiului:

$$p = \left(1 - \frac{\rho}{a}\right)^2 \tag{8}$$

unde:

a este latura deschiderii pătratului ochiului;

b) ochiuri pătrate cînd se ține seamă de dimensiunea sîrmei ochiului:

$$p = \left(\frac{a - \rho}{a + \delta}\right)^2 = \left(\frac{a - \rho}{a}\right) \cdot \left(\frac{a}{a + \delta}\right) \tag{9}$$

unde:

δ este diametrul sîrmei ochiului;

a — latura deschiderii pătratului ochiului;

c) ochiuri dreptunghiulare:

$$p = \frac{(a - \rho)(b - \rho)}{(a + \delta)(b + \delta)} \tag{10}$$

unde: a, b sînt laturile deschiderii dreptunghiului ochiului.

Se observă că în relațiile date intră elementele dimensionale corespunzătoare primilor trei factori enunțați. Se constată, însă, că relația (9) este de forma unui produs, unde primul termen coincide cu (8), iar

cel de-al doilea ține seamă de procentul deschiderilor față de suprafața totală, deci tocmai al patrulea factor.

Probabilitățile de trecere calculate astfel sînt destul de mici și scad foarte repede o dată cu apropierea dimensiunii granulei de cea a ochiului. Relațiile (8), (9) și (10) nu reflectă corect șansa de trecere printr-un ochi a unei granule în cazul cernerii. Ele reprezintă doar o limită inferioară a acesteia, deoarece trecerea se poate întîmpla și dacă granula lovește o sîrmă într-un anumit mod.

Acest caz a fost tratat în lucrarea [6], unde se dau următoarele expresii pentru calculul probabilității de trecere în cazul incidenței normale între granulă și planul pînzei.

a. Ochiuri pătrate (fig. 1):

$$p = \left[\frac{(a+\delta) - (\rho+\delta)\cos\alpha}{a+\delta}\right]^2; \quad \alpha = \frac{1+\sqrt{1+8\,m^2}}{4\,m}$$

$$m = \frac{2\,a+\delta-\rho}{\rho+\delta} \tag{11}$$

b. Ochiuri dreptunghiulare:

$$p = \left[\frac{a+\delta-(\rho+\delta)\cos\alpha}{a+\delta}\right]\left[\frac{b+\delta-(\rho+\delta)\cos\alpha'}{b+\delta}\right]$$

$$\cos\alpha = \frac{1+\sqrt{1+8\,m^2}}{4\,m}; \quad \cos\alpha' = \frac{1+\sqrt{1+8\,M^2}}{4\,M} \tag{12}$$

$$m = \frac{2\,a+\delta-\rho}{\rho+\delta}; \quad M = \frac{2\,b+\delta-\rho}{b+\delta}$$

În general, datorită unghiului de înclinare a sitei și unghiului direcției de acționare a vibrațiilor față de planul sitei, unghiul de incidență a granulelor în momentul căderii pe pînză Ω este mai mic decît $\pi/2$. Cu cît acest unghi va fi mai mic, cu atît probabilitatea „p" va fi mai mică. Din figura 2 care reprezintă cele două poziții-limită ale granulei sferoidale în raport cu sîrmele ochiului, se poate deduce, pentru probabilitatea de trecere, o relație similară cu (12).

Pentru cazul ochiurilor dreptunghiulare, probabilitatea de trecere a granulei se poate scrie astfel:

$$p = \left[\frac{b+\delta-(\rho+\delta)\cos\alpha_0}{b+\delta}\right]\frac{ZZ_0}{OO'} \tag{13}$$

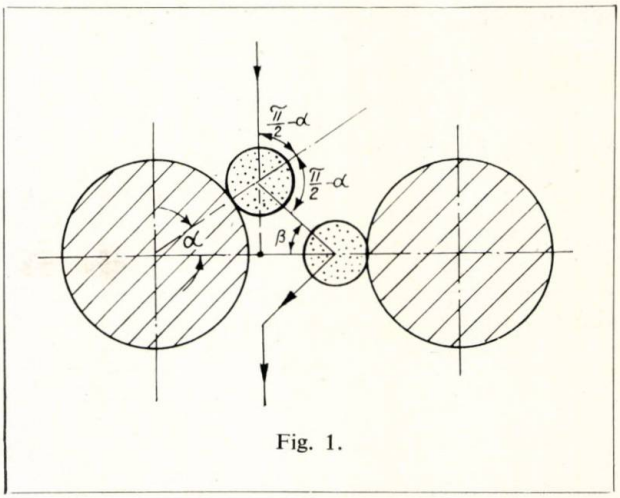


Fig. 1.

Primul factor coincide cu termenul analog din (12), deoarece înclinația oblică se referă numai la sîrmele ce mărginesc deschiderea „a".

Dacă $\alpha = \alpha_1$, la ciocnirea cu prima sîrmă și la ciocnirea cu a doua, din figurile 2*a*, 2*b* rezultă:

$$ZZ_1 = \frac{a+\delta-(OZ+O'Z_1)}{a+\delta}$$

$$OZ = OM + MZ = \frac{a+\delta}{7}\cdot\frac{\sin(\Omega+\alpha_1)}{\sin\Omega}$$

$$O'Z = O'N - NZ_1 = \frac{a+\delta}{2}\cdot\frac{\sin(\Omega-\alpha_2)}{\sin\Omega}$$

Expresia (13) devine:

$$p = \left[\frac{b+\delta-(\rho+\delta)\cos\alpha_0}{b+\delta}\right]\times$$

$$\times\left[\frac{(a+\delta)-\left(\frac{\rho+\delta}{2}\right)\frac{\sin(\Omega+\alpha_1)\sin(\Omega-\alpha_2)}{\sin\Omega}}{a+\delta}\right] \tag{14}$$

unde α_0 este valoarea unghiului α pentru incidența normală.

Din figura 2*a* se poate scrie identitatea:

$$OQ = OM + MQ = OS + SS' - S'Q \tag{15}$$

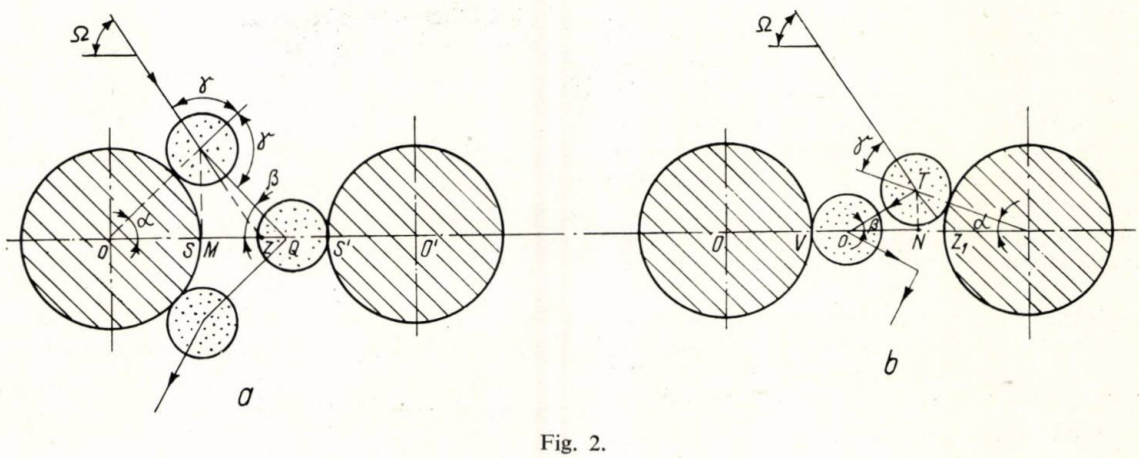


Fig. 2.

utilizînd relaţiile evidente:

$$\beta = \gamma - \alpha$$

$$\gamma = \pi - (\alpha + \Omega)$$

identitatea (15) devine:

$$\cos \alpha + \sin \alpha . \operatorname{tg} (2 \alpha + \Omega) = m \qquad (16)$$

unde m are aceeaşi valoare ca în (12).

După dezvoltarea şi ordonarea termenilor în ultima egalitate, se obţine ecuaţia trigonometrică:

$$4 m (w^2 + 1) \cos {}^4\alpha - 4 m (w^2 + 1) \cos {}^3\alpha -$$

$$- (4 m^2 - 1) (w^2 + 1) \cos {}^2\alpha + 2 m (w^2 + 2) \cos \alpha +$$

$$+ w^2 m^2 - 1 = 0 \qquad (17)$$

Aici s-a notat $w = \operatorname{tg} \Omega$.

Valorile $\alpha_1 > \alpha_2$ ale unghiului α sînt unghiurile ce corespund rădăcinilor pozitive ale ecuaţiei (17). Ele sînt în funcţie numai de parametrii ce depind de elementele date a, b, δ şi Ω. Unghiul Ω de incidenţă a granulei cu pînza sitei se poate calcula, cu aproximaţie, pentru un strat de material nu prea gros, care efectuează salturi succesive distincte [1], [2], [4].

Pentru cazul particular $b = a$, $\delta = a$, în figura 3 sînt tratate curbele de variaţie a probabilităţilor de trecere în funcţie de valorile unghiului de incidenţă Ω.

O expresie mai exactă a probabilităţii de trecere va trebui să ţină seamă de ciocnirea propriu-zisă ca fenomen dinamic, de abaterile granulei de la forma sferoidală, precum şi de şanse de trecere după o ciocnire nereuşită.

3. Segregaţia. Indicile segregaţiei

O bună segregaţie reprezintă o cerinţă esenţială a procesului tehnologic al cernerii. Aprecieri calitative se pot face după alura curbelor de separare, sau, dacă este cazul, după curba totală a separării. Dacă ne referim la curba totală, ce include curbele tuturor claselor, se pot distinge trei zone ale acesteia de-a lungul lungimii sitei [7]. Zona I, ce măsoară aproximativ 0,1 l începînd de la punctul de alimentare, este caracterizată printr-o scurgere rapidă prin pînză şi poate fi descrisă ca o secţiune şuvoi. Zona a II-a urmează după prima pe o porţiune de aproximativ 0,3 l şi se distinge printr-o reducere generală a valorii scurgerii prin sită. Zona a III-a reprezintă o zonă de scurgere lentă, mai ales cînd există un mic surplus de material (cazul cînd pînza se vede prin patul subţire de granule). Abaterile puternice ale curbei de la această formă se datoresc unei segregaţii defectuoase. De exemplu, o scurgere rapidă în prima zonă şi o reducere bruscă în celelalte două.

Fenomenul segregaţiei depinde de toate elementele şarjei materialului de cernut (granulaţie, formă, raportul dintre cantităţi, surplus, granule critice etc.), dar compoziţia şi caracteristica şarjei neputînd fi modificat pentru a asigura o bună segregaţie, va trebui să se acţioneze asupra parametrilor vibraţiei şi grosimii stratului de material sau, eventual, cu mijloace suplimentare de activare a segregaţiei. În continuare se propune un indice al segregaţiei în legătură cu datele problemei.

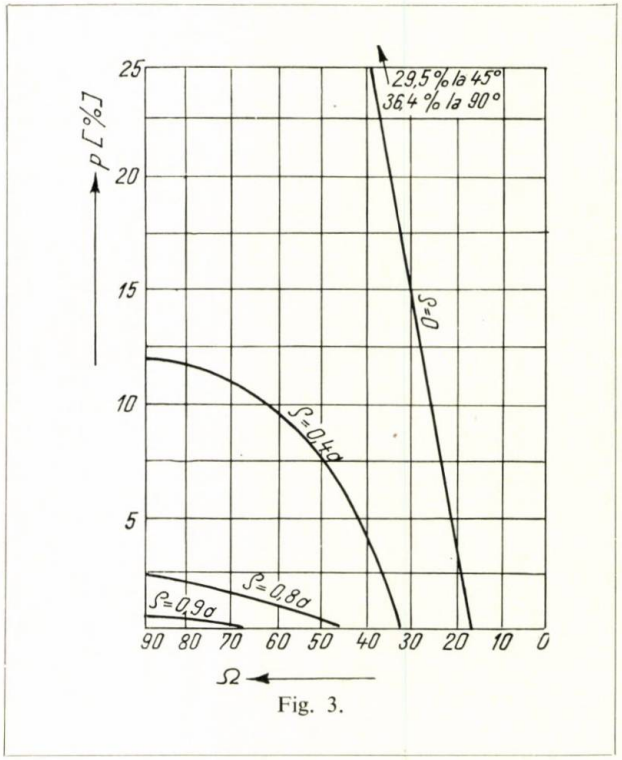


Fig. 3.

În unele formulări matematice de evaluare a procesului cernerii, ca, de exemplu în [5] şi [8], coeficienţii de proporţionalitate ce apar în relaţiile variaţiei cantităţii de material s-au luat ca fiind egali cu probabilităţile de trecere a granulelor prin ochiurile sitei. Unele cazuri particulare au verificat aproximativ această ipoteză. În această lucrare factorii de proporţionalitate sînt tocmai factorii de cernere $\varkappa_j$. În [12] s-au arătat elementele de care aceştia depind, cum se influenţează reciproc şi faptul că nu coincid ca mărime cu probabilităţile de trecere, dar depind de ele. Dependenţa dintre $\varkappa_j$ şi p_j este indirectă şi nu apare explicit în relaţiile obţinute.

În legătură cu dependenţa fenomenului segregaţiei de factori $\varkappa_j$ şi ţinînd seamă de probabilităţile de trecere p_j, se poate imagina un indice ce caracterizează intensitatea segregaţiei.

Se poate presupune că o segregaţie ideală se întîmplă atunci cînd stratificarea granulelor după dimensiune se efectuează cînd forţele de legătură datorate celorlalte granule ce se opun segregaţiei practic se anulează, deci granulele nu se jenează reciproc. Acest caz ideal poate fi asimilat cu trecerea prin ochiurile sitei a unor granule individuale, neafectate în contactul cu sita de către stratul de material.

Rezultă că se poate considera factorii de cernere ideali ca fiind proporţionali cu probabilităţile pj, adică:

$$\varkappa_{oj} = e p_j \qquad (18)$$

unde e este factorul de proporţionalitate dimensional.

Conform relaţiilor de legătură între funcţiile φ_j [12], se poate scrie şirul de egalităţi:

$$\frac{\ln \varphi_{p1}}{\varkappa_{01}} = \frac{\ln \varphi_{p2}}{\varkappa_{02}} = \ldots = \frac{\ln \varphi_{pn}}{\varkappa_{0n}} \qquad (19)$$

sau:

$$\frac{\ln \varphi_{p1}}{p_1} = \frac{\ln \varphi_{p2}}{p_2} = \ldots = \frac{\ln \varphi_{pn}}{p_n} \qquad (20)$$

ultimul şir de proporţii poate fi reprezentat geometric ca în figura 4, unde s-a luat e = 1. Segrementele de-a lungul dreptei verticale reprezintă ca mărime probabilităţile pj, iar cele perpendiculare în punctele date, valorile $|\ln \varphi_{pj}(x)| = f_{pj}$ $(j = 1, 2, \ldots n)$

Dacă se menţine aceeaşi construcţie, la o variaţie a parametrului x, punctele de intersecţie a dreptelor paralele cu dreapta înclinată se vor deplasa de-a lungul acesteia, însă dreptele vor rămîne mereu paralele între ele.

Tot de-a lungul dreptelor orizontale se marchează valorile reale efective $|\ln \varphi_j(x)| = f_j$ $(j = 1, 2, \ldots n)$. Este evident că aceste valori sînt, în general, mai mici decît cele ideale.

Se poate întîmpla ca pentru unele clase de granule, cu dimensiuni foarte apropiate de ochiul sitei, adică pentru granulele critice, inegalitatea să fie inversă, deoarece probabilitatea geometrică de trecere este foarte mică, iar în cazul real al unei bune segregaţii trecerea granulei prin ochi este favorizată de factorul dinamic. În figura 4 este reprezentat, în principiu, cazul mai general, unde $f_j < f_{jp}$, pentru $j = 1, 2, \ldots k$ şi $f_i > f_{ip}$ pentru $i = k + 1, \ldots, n$. La sitele obişnuite, unde nu se face o activizare a segregaţiei prin mijloace suplimentare, avem $f_j < f_{jp}$ pentru $j = 1, 2 \ldots n$. Unind punctele ce marchează valorile f_j, se obţine o curbă care pe măsură ce se depărtează de dreapta înclinată spre cea verticală, segregaţia este mai slabă.

Notînd:

$$S_j = \frac{f_j}{f_{pj}} \qquad (21)$$

se observă că $S_{j\,\min} = 0$ cînd $f_i = 0$, iar $S_{j\,\max} = 1$ cînd $f_j = f_{pj}$, de unde reiese că atunci cînd nu trece nimic prin sită, segregaţia este nulă şi cînd cantitatea de material trecută prin sită coincide cu cea corespunzătoare cazului ideal, segregaţia este maximă. Pentru cazul amintit, al granulelor critice, este posibil ca $S_i \geqslant 1$, dar de obicei, cernerea acestora se evită din motivele amintite anterior. Indicele S_j este denumit indicele segregaţiei corespunzător clasei j.

Indicele total al segregaţiei care se referă la totalitatea claselor de granule ce trec prin sită, la o anumită distanţă x, este definit drept media ponderată a indicilor S_j

$$S = \frac{\sum_{J=1}^{n} \alpha_j \frac{f_{pj}}{f_j}}{\sum_{J=1}^{n} \alpha_j} \qquad (22)$$

unde ponderile α_j $(j = 1, 2, \ldots n)$ sînt cantităţile de material din volumul unitar iniţial corespunzător claselor $j = 1, 2, \ldots n$. Evident, $S_{\min} = 0$ şi $S_{\max} = 1$.

Inegalitatea:

$$0 < S < 1 \qquad (23)$$

este valabilă pentru sitele de construcţie curentă, adică cu excitarea unui cadru mobil şi cu un regim de mişcare prin salturi succesive a stratului de material.

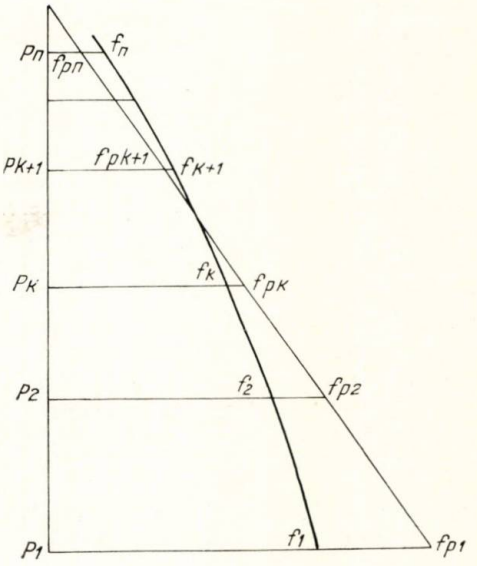


Fig. 4.

Cu cît S se apropie mai mult de 1, cu atît segregaţia este mai bună, iar eficienţa cernerii mai mare. Pot exista, aşa cum s-a amintit, site de construcţie specială pentru care S depăşeşte cu puţin cifra 1 $(S/1)$.

Indicele segregaţiei S se referă la un anumit punct de pe abscisă x de-a lungul lungimii sitei. Este de preferat a se calcula pentru trei valori ale lui x corespunzătoare celor trei zone caracteristice amintite.

4. Exemplu de calcul

S-a calculat indicele segregaţiei, pentru o sită de o construcţie particulară, montată în cadrul instalaţiei de sodă grea de la Uzina de produse sodice Ocna Mureş.

Materialul de alimentare a fost soda grea, omogenă, cu granule sferoidale, de granulaţie, în general, mai mică decît 1 mm. Scopul cernerii era eliminarea granulelor sub 0,4 mm, fiind admis în materialul deversat (reziduu) pînă la 0,5% granule sub această dimensiune.

Particularităţile constructive ale sitei constau în faptul că era vibrată însăşi pînza sitei, cadrul fiind fix, amplitudinea şi frecvenţa variabile (limita superioară frecvenţei fiind înaltă), iar după anumite intervale de timp pînza era vibrată puternic, în scopul curăţării ei. Din alte motive, cît şi datorită faptului că materialul nu se deplasa într-un strat compact, ci sub forma unui nor de granule, cernerea s-a efectuat în foarte bune condiţii granulele friabile nu s-au divizat, astfel că nu s-a modificat distribuţia granulometrică iniţială. Printr-o analiză granulometrică efectuată cu ajutorul unui dispozitiv vibrator, format dintr-un set de site-standard suprapuse, s-au definit trei clase de granulaţie a materialului capabil să treacă prin site. Clasa 1, cu $\rho_1 < 0{,}16$ mm, clasa a 2-a cu $0{,}16 \text{ mm} \leqslant \rho_2 < 0{,}2$ mm şi clasa a 3-a cu $0{,}2 \text{ mm} \leqslant \rho_3 < 0{,}4$ mm. Limitele numerice le constituie dimensiunile deschiderilor ochiurilor pătratice ale sitelor-standard.

Cantităţile acestor fracţiuni într-un volum unitar din materialul de alimentare, sînt $\alpha_1 = 3{,}33$ g, $\alpha_2 = 5{,}66$ g, $\alpha_3 = 6{,}93$ g, iar cantitatea reziduului, $\alpha_0 = 97{,}42$ g.

După recoltarea unor probe la distanţele $l_1 = 1200$ mm, $l_2 = 1500$mm, $l_3 = 1800$mm de-a lungul lungimii sitei, în urma prelucrării lor, se stabilesc valorile $\varphi_{01} = 0{,}066$, $\varphi_{02} = 0{,}039$ şi $\varphi_{03} = 0{,}029$ care intră în calculul factorilor de cernere.

Din relaţiile (4) şi (5) rezultă $a_1 = 265$ g, $a_2 = 316$ g, $a_3 = 345$ g şi $D = 76$. Conform formulei (3), factorii de cernere vor fi $\varkappa_1 = 0{,}24$, $\varkappa_2 = 0{,}22$ şi $\varkappa_3 = 0{,}20$.

Granulele de sodă fiind de formă sferoidală se pot aplica formulele specificate ale probabilităţilor geometrice.

Din intervalele de diametre ale primelor trei clase de granulaţie, se apreciază următoarele diametre medii ce vor intra în calcule:

$$\rho_{1\,med} = \rho_1 = 0{,}1\text{mm} \quad \rho_{2\,med} = \rho_2 = 0{,}18\text{mm}$$
$$\rho_{3\,med} = \rho_3 = 0{,}3\ \text{mm}$$

Din cauza excitării vibratorii perpendiculare pe pînza sitei şi a înclinaţiei acesteia la 45° faţă de orizontală, se poate aprecia că unghiul mediu cel mai probabil de incidenţă între granulă şi sită se află cuprins între 45 şi 90°. Observaţia vizuală a fenomenului confirmă faptul că foarte multe granule atacă perpendicular pînza sitei, mai ales după primul contact. Ţinînd seamă de acest lucru şi deoarece în formulele obţinute nu se ţine seamă de factorul dinamic ce favorizează trecerea granulelor prin ochiuri, se vor calcula limitele maxime ale valorilor probabilităţilor de trecere, adică cazul incidenţei normale pe pînză. Dimensiunile ochiului fiind $a = 0{,}4$ mm, $b = 1{,}2$ mm, $\delta = 0{,}35$ mm, aplicînd formulele (12), se obţine pentru cele trei diametre:

$$p_1 = 0{,}401 = 40{,}1\% \quad p_2 = 0{,}291 = 29{,}1\%$$
$$p_3 = 0{,}132 = 13{,}2\%$$

Conform formulei (18), considerînd $e = 1$ şi introducînd în (2), rezultă valorile funcţiilor φ_{pj} ($j = 1, 2, 3$) în raport cu valorile date ale lungimii sitei x. Calculul valorilor efective φ_j ($j = 1, 2, 3$) se face cu ajutorul relaţiilor (2), utilizînd valorile α_0, α_i ($i = 1, 2, 3$) şi α_{0i} ($i = 1, 2, 3$). Introducînd în formula (22) valorile obţinute, rezultă indicele segregaţiei pentru fiecare punct considerat de-a lungul sitei. Calculele sînt trecute în tabela 1.

Analizînd cele trei valori obţinute, se poate trage concluzia că segregaţia este practic constantă de-a lungul sitei, indicele segregaţiei avînd valoarea maximă $S = 1 \pm 6\%$. Acest lucru era de prevăzut, deoarece de-a lungul sitei nu se deplasează un strat compact de granule, ci un nor de granule, trecerea granulelor prin ochiuri fiind astfel mult favorizată. Faptul că segregaţia este aproape constantă de-a lungul sitei se vede din alura aproape exponenţială a curbelor de separare. Explicaţia este că prin sită pot trece doar aproximativ 14% din cantitatea totală de material; există, deci, o variaţie mică a cantităţii totale de material, iar segregaţia particulelor fine se produce cu aproape acelaşi grad de dificultate de-a lungul întregii lungimi a sitei.

5. Concluzii

În esenţă, metoda propusă constă în compararea periodică a valorilor curbelor de separare efective cu valori ale curbelor de separare ideale simultan în cîteva puncte caracteristice ale sitei. O expresie a

Tabela 1

Punctul de calcul de-a lungul sitei	$x' = 200$ mm	$x'' = 700$ mm	$x''' = 1400$ mm
Valorile funcţiilor ideale φ_{pj} ($j = 1,2,3$)	$\varphi'_{p1} = 0{,}47$ $\varphi'_{p2} = 0{,}582$ $\varphi'_{p3} = 0{,}78$	$\varphi''_{p1} = 0{,}069$ $\varphi''_{p2} = 0{,}145$ $\varphi''_{p3} = 0{,}415$	$\varphi'''_{p1} = 0{,}0042$ $\varphi'''_{p2} = 0{,}0186$ $\varphi'''_{p3} = 0{,}165$
Valorile funcţiilor ideale f_{pj} ($j = 1,2,3$)	$f'_{p1} = 0{,}755$ $f'_{p2} = 0{,}541$ $f'_{p3} = 0{,}294$	$f''_{p1} = 2{,}675$ $f''_{p2} = 1{,}935$ $f''_{p3} = 0{,}88$	$f'''_{p1} = 5{,}476$ $f'''_{p2} = 3{,}985$ $f'''_{p3} = 1{,}802$
Valorile funcţiilor efective φ_j ($j = 1,2,3$)	$\varphi'_1 = 0{,}65$ $\varphi'_2 = 0{,}67$ $\varphi'_3 = 0{,}705$	$\varphi''_1 = 0{,}205$ $\varphi''_2 = 0{,}233$ $\varphi''_3 = 0{,}263$	$\varphi'''_1 = 0{,}027$ $\varphi'''_2 = 0{,}055$ $\varphi'''_3 = 0{,}067$
Valorile funcţiilor efective f_j ($j = 1,2,3$)	$f'_1 = 0{,}431$ $f'_2 = 0{,}40$ $f'_3 = 0{,}349$	$f''_1 = 1{,}585$ $f''_2 = 1{,}457$ $f''_3 = 1{,}336$	$f'''_1 = 3{,}627$ $f'''_2 = 2{,}901$ $f'''_3 = 2{,}709$
Indicele segregaţiei	$S' = 0{,}994$	$S'' = 1{,}05$	$S''' = 1{,}05$

acestei comparaţii o constituie indicele segregaţiei. Cînd acest indice coboară sub o valoare prescrisă, este declanşat un stimulator extern al segregaţiei ce va readuce sistemul la regimul de funcţionare normală.

Procedeul preconizat este de tip cu legătură inversă (feed-back) şi poate fi descris astfel:

— la intervale de timp regulate, se extrag probe de pe sită, în punctul sau în punctele preconizate;

— se efectuează analiza granulometrică a probelor pe un dispozitiv vibrator cu site-standard, suprapuse în sensul divizării pe clase de granulaţii şi al cîntăririi fracţiunilor obţinute;

— cu aceste valori se calculează valorile efective φ_j (f_j) şi indicele segregaţiei;

— o valoare sub o anumită limită a acestui indice va declanşa stimulatorul segregaţiei (variaţia amplitudinii, frecvenţei etc.).

— cînd este necesar un control sever al dozajului cantitativ, dimensional şi în unitate de timp, ca, de exemplu, în cazul tehnologiei pulberilor sinterizate, este necesară automatizarea acestor operaţii, care în principiu nu constituie o problemă.

Bibliografie

1. Blehmann I. şi Djanelidze Iu. Vibraţionnoe Peremescenie Iz. Nauka, Moskva, 1965.
2. Bötcher, S. În: I Förden und Heben, 1958, p. 3.
3. Bötcher, S. În: II Förden und Heben, 1958, p. 4.
4. Charalambes. Ephremides În: Fördern und Heben, 1966, p. 11.
5. Fagerholt Particle size distribution of producte ground in tube mill Copenhagen: G.E.C. Gods Forlag, 1945.
6. Gaudin, A. M. Principles of Mineral Dressing New York, 1939.
7. Langton Baldwin. În: Trans. Institut Chem. Engrs. 1963, p. 255–263.
8. Michelin, F. În: Rev. Ind. minerale, sept. 1945.
9. Munteanu, M. În: Construcţia de maşini, **17**, nr. 3, 1965.
10. Munteanu, M. În: Construcţia de maşini, **21**, nr. 1, 1969.
11. Munteanu, M. În: Construcţia de maşini **21**, nr. 11, 1969.
12. Munteanu, M. Contribuţii în problema separării granulometrice pe sitele vibratoare. Teză de doctorat. Institutul politehnic, Bucureşti.
13. Munteanu, M. În: Studii şi cercetări de mecanică aplicată, **XXXI**, nr. 4, 1972.
14. Taggart, A. F. Handbook of Mineral Dressing Ores and Industrial Minerale John Willey and Sons, New York, 1948.

Notă

În articolul „Asupra unei probleme de metodologie statistică în chimie" de V. Gh. Vodă apărut în Revista de Chimie Nr. 4, 1972, p. 226—228 la titlul bibliografic (1) se va citi [1]: Schneer A. şi Hartmann N în Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 28, 1961, pag. 275.

În articolul „Aplicaţii ale unui criteriu statistic în chimie" de acelaşi autor apărut în Revista de Chimie Nr. 6, 1972 p. 375—76 la capitolul 2 (exemplu) bibliografia se va citi [4,5] şi nu [4]

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

Al 4-lea Congres Internaţional de inginerie chimică CHISĂ din 11—15 septembrie 1972, întrunit la Praga, Cehoslovacia, a fost organizat de Societatea chimică cehoslovacă şi de Societatea cehoslovacă pentru chimia industrială. Conform tradiţiei, acest congres oferă posibilitatea schimbului de idei şi confruntării ştiinţifice în trei domenii corelate: Inginerie chimică, Proiectarea utilajului chimic şi Automatizarea proceselor chimice. La congres au participat specialişti din 32 ţări: Anglia, Austria, Australia, Belgia, Bulgaria, Cehoslovacia, Canada, Republica Shri Lanka, Danemarca, Elveţia, Egipt, Finlanda, Franţa, India, Italia, Israel, Irlanda, Iugoslavia, Japonia, Nigeria, Norvegia, Noua-Zeelandă, Olanda, Polonia, Republica Federală a Germaniei, Republica Democrată Germană, România, S.U.A., Suedia, Turcia, Ungaria, U.R.S.S.

Prezentarea lucrărilor, discuţiile colective şi contactele oportune între participanţii la congres s-au realizat în 11 secţii, şi anume: A—Curgere laminară şi inginerie nenewtoniană. Amestecare (49 comunicări); B—Separare fluid-solid. Teme speciale (55 comunicări); C—Fluidizare (52 comunicări); D, E—Bazele transferului de căldură şi de masă. Operaţii de transfer termic (36 comunicări); F—Echilibre lichid-vapori (49 comunicări); G—Rectificare şi absorbţie (58 comunicări); H—Extracţie; Adsorbţie (56 comunicări); I—Cristalizare industrială (54 comunicări); J—Reactoare (60 comunicări); K—Proiectarea şi construcţia utilajului chimic (56 comunicări); L—Controlul proceselor chimice şi metode speciale de măsurare (51 comunicări).

Un număr important dintre lucrări au conţinut studii referitoare la comportarea fluidelor nenewtoniene şi, în special, la problemele actuale din domeniul materialelor plastice:

— „Curgerea nenewtoniană a sistemelor de gaz-particule solide în condiţii laminare" autori I. Langfelder şi A. Lodes (Slovak Technical University, Bratislava, Czechoslovakia);

— „Viscozitatea suspensiilor de particule solide în lichide nenewtoniene" autori L. Nicolais şi G. Astari (University of Naples, Italy);

— „Termodinamica modernă neliniară şi oportunitatea sa la curgerea materialelor polimere" autor G. Astarita (University of Naples, Italy);

— „Curgere laminară neizotermă", autori W. J. Beek şi P. B. Kwant (Unilever Research, Vlaardingen, The Netherlands);

— „Ecuaţie de stare reologică generalizată", autor V. V. Jinescu (Institutul Politehnic-Bucureşti);

— „Utilizarea echipamentului pentru amestecare în ingineria chimică", J. H. Rushton (Purdue University and Mixing Equipment Co., Lafayette, U.S.A.);

— „Transferul de căldură către un lichid viscos în vase cu agitator elicoidal-panglică, autori, V. W. Uhl şi R. R. Thomas (University of Virginia, Charlottesville, U.S.A.).

În cadrul secţiei Bazele transferului de căldură şi de masă, lucrările au fost grupate pe următoarele probleme: tehnici de cercetare, evaporare, condensare, fierbere, schimbătoare de căldură, sisteme disperse şi structuri capilare.

— „Aplicarea metodelor interferometrice în transferul termic", autori XI. Hauf şi U. Grigull, (Münich, R.F.G.);

— „Utilizarea interferometrului optic la măsurători de transfer de masă şi căldură" autor M. M. El. Waxil (Madison, U.S.A.);

— „Aplicarea halografiei în mecanica fluidelor şi în studiul transferului termic", de W. H. Stevenson (Lafayette, U.S.A.);

— „Metodă Schlieren pentru cercetarea stratului limită termic", autori A. M. Altuxhov şi P. N. Platonov (Odessa, U.R.S.S.);

— „Transfer de masă, căldură şi moment în amestecuri gazoase", autor A. G. Shashkov (Minsk, U.R.S.S.);

— „Difuzie Taylor în filme de lichid descendente", autor O. A. Asbjørnsen (Trondheim, Norway);

— „Transfer de masă şi de căldură simultan la evaporarea lichidului din corpuri poroase" de C. Strumillo şi A. Markowski (Lodz, Poland);

— „Transfer termic la un sistem lichid bifazic în condiţii de fierbere" de T. G. Sommer (Ankara, Turken).

— „Studiul transferului de masă şi căldură în schimbătoarele de căldură", de G. Gammel (Mannheim, R.F.G.);

— „Studiul tuburilor coaxiale termice), autori A. G. Shashkov şi L. L. Vasiliev (Minsk, U.R.S.S.);

— „Transfer termic în schimbătoare de căldură cu freon", autor U. K. Eva (Kaunas, U.R.S.S.);

— „Coeficienţi de transfer de masă între particule şi fluid în straturi cu umplutură sferică", autor T. Miyauchi, (Tokyo, Japan);

— „Cîteva probleme de teoria transferului de masă şi căldură", autor S. S. Kutateladze (Novosibirsk, U.R.S.S.);

— „Studiul curgerii lichidului în vase agitate utilizînd o metodă electrochimică" autori H. Angelino şi A. Lelan (Toulouse, France);

— „Studiul coeficienţilor de transfer termic la fierberea nucleară a soluţiilor", autori S. Gropşianu, D. Kohn şi A. Iovi, (Timişoara, România);

— „Transfer termic în evaporatoare cu film agitate mecanic", de J. Lutcha şi J. Frank, (Brno, Czechoslovakia).

La secţia F, Echilibre lichid-vapori, lucrările prezentate au fost grupate pe următoarele probleme: teorie, experimental, presiune înaltă şi aplicaţii:

— „Influenţa temperaturii echilibrului fazelor lichid-vapori şi lichid-lichid", de A. G. Morachevskii şi N. A. Smirnova (Leningrad, U.R.S.S.);

— „Echilibrul lichid vapori în ingineria chimică", autor E. Hála (Praga);

— „Echilibrul lichid-vapori la presiune înaltă a sistemului incluzînd hidrogenul ca unul din componenţi", autor M. Hirata (Tokyo, Japan);

— „Calculul echilibrului lichid-vapori de la ecuaţia de stare: importanţa regulii amestecurilor", de C. Barbe şi M. David (Les Loges-en-Josas, France);

— „Efectul impurităţilor la echilibrul binar vapori-lichid", de H. J. Dietrich (Stuttgart, R.F.G.);

— „Unele aspecte referitoare la efectul presiunii în sistemele de separare cu solvent, la extracţia uleiurilor cu fenol", autori I. Precup, C. Stratulă, I. Buricatu şi Y. B. Shankar — România);

— „Studii de echilibru lichid-vapori utilizînd proprietăţi excesive", autori F. A. Gothard, D. Munteanu şi D. Breban (Ploieşti, România).

Dintre tehnicile de lucru moderne utilizate în industria chimică, un loc deosebit în lucrările congresului l-a ocupat fluidizarea. Comunicările grupate pe următoarele tematici: structura stratului fluidizat, fluidizarea particulată, transfer de moment, transfer termic, procese în strat fluidizat se referă la:

— „Structura stratului fluidizat", de I. P. Mukhlenov (Leningrad, U.R.S.S.);

— „Studiu experimental al distribuţiei gazului între faza de bule şi faza de suspensie şi al distribuţiei spaţiale al bulelor în straturi fluidizate cu bule libere" autor J. Werhter (University of Erlangen/Nürnberg, German Federal Republic) „Studiul straturilor fluidizate bidimensionale prin filmare rapidă" autori H. Masson şi R. Jottrand (University of Bruxelles, Bruxelles, Belgium); Studiul cîmpurilor de concentraţie locală a particulelor în straturile fluidizate" autori L. Neuzil şi colab. (Institute of Chemical Technology, Prague, Czechoslovakia); „Estimarea dispersiei locale a concentraţiei stratului fluidizat" autori L. Neuzil şi K. Houska (Institute of Chemical Technology, Prague, Czechoslovakia); „Influenţa diametrului cilindrului şi a dimensiunilor particulelor asupra transferului termic în straturi în mişcare" autori S. S. Titar şi V. A. Kalenderyan (Odessa, U.S.S.R.); „Uscarea vibrată a materialelor granulare", autori K. Puskas şi J. Nemeth (Budapest, Hungary); „Dezvoltări în tehnologia stratului străpuns" autori K. B. Mathur şi N. Epstein (The University of British Columbia, Vancouver, Canada); „Efectul omogenizării asupra transferului termic în stratul fluidizat vibrat" autori Gheorghiţa I. Jinescu şi Em. A. Bratu România; „Abordări diferite a proiectării reactorului cu strat fluidizat" autor A. A. H. Drinkenburg (Laboratory of Chemistry of Polymers, Groningen the Netherlands); „Model matematic pentru reducerea minereului de fier fluidizat: sistem continuu multietajat de solide polidisperse cu prezenţa elutrierii", autor M. A. Doheim (University of Assint, Egypt); „Contribuţii la studiul stratului străpuns ca aspect al fluidizării", autori C. Dumitrescu şi D. Ionescu România).

S. A. Heider

Incinte de protecție pentru procese cu caracter aleatoriu*

Incintele de protecție pentru procesele în care apare pericolul unei desfășurări aleatorii a reacțiilor, manifestate printr-o creștere a temperaturii și presiunii pînă la explozie, reprezintă o componentă integrantă a oricărui complex de cercetare chimică. Aceste incinte, care au ca scop protejarea personalului de cercetare și a bunurilor materiale la urmările unui accident, au de îndeplinit următoarele funcțiuni:

— să reziste și să preia efectele unei creșteri bruște de presiune;
— să rețină particulele expulzate;
— să reducă pericolul exploziilor secundare;
— să rețină și să devieze gazele combustibile sau nocive degajate;
— să diminueze incendiile.

Cele mai periculoase procese, care impun folosirea obligatorie a incintelor de protecție, sînt procesele exoterme sub presiune, în care reacțiile se pot accelera neașteptat, provocînd creșterea bruscă a parametrilor și cedarea aparaturii în punctele slăbite în urma unor solicitări anterioare. Din această categorie de procese fac parte hidrogenoliza, oxosinteza, peroxicataliza, telomerizarea și polimerizarea, unele dintre ele nefiind cunoscute în mod normal ca foarte periculoase, dar care, datorită unor erori incidentale de conducere a procesului, pot duce la accidente grave.

Incintele de protecție trebuie să asigure amplasarea echipamentului de cercetare într-un spațiu închis protejat prin pereți armați și amplasarea echipamentului de control și a personalului într-o cabină de control învecinată, izolată de spațiul de reacție (figura 1). Calculul de rezistență a incintelor se face luînd în considerare accidentul cel mai grav posibil în procesul dat, indiferent de mărimea șarjei prelucrate sau de gradul de siguranță pe care procesul îl conferă în condiții normale.

Cel mai sigur loc de amplasare a incintelor de reacție este un colț al terenului complexului universitar, învecinat cu o pădurice sau un rîu. Pentru a realiza însă o comunicație mai strînsă incintele de reacție se așează, în clădire, într-un loc izolat, pe acoperiș sau un colț de mansardă, fiind orientate cu deschiderile de detentă spre spații nefrecventate de studenți sau public. Nu se admite amplasarea incintelor de reacție la subsolul sau parterul clădirii.

Cea mai bună soluție este amplasarea pe acoperiș și dotarea incintelor cu un perete de impact sau o rogojină de explozie. Această ultimă soluție nu este întotdeauna recomandabilă, deoarece rogojina trebuie suspendată la o distanță oarecare de deschiderile de detentă (pentru a permite o detentă instantanee) și există pericolul ca ele să nu revină la loc după îndepărtare. În plus țesătura tinde să se distrugă cu relativă ușurință.

O explozie de gaze sau vapori poate dezvolta presiuni de pînă la 7 N/cm², în timp ce pereții din zidărie obișnuită nu rezistă decît la circa 0,15 N/cm². Din această cauză pereții incintelor de reacție trebuie să fie realizați din materiale de mare rezistență. De obicei se folosește betonul armat, care prezintă avantajul că este ieftin, are o masă fizică mare, se modelează și se întreține ușor și este un material ușor accesibil. Lemnul se folosește rareori, din cauza prețului ridicat și a tendinței sale de a genera aschii; oțelul de grosimea necesară este scump și greu de fabricat. Armarea betonului se face în rețea îmbinată, prinsă obligatoriu prin sudură; pereții se placează înspre interior cu tablă de oțel, pentru a preveni

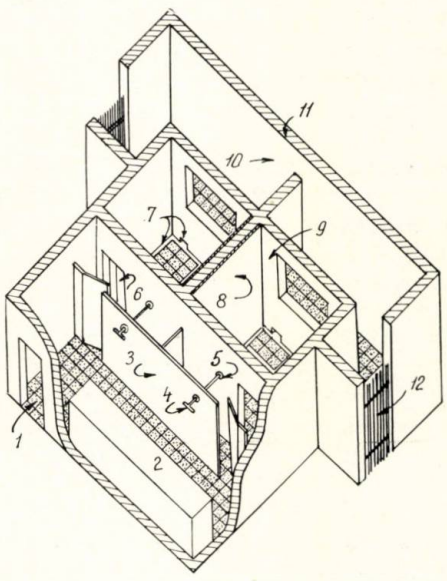


Fig. 1. Incintă tip pentru reacții cu caracter aleatoriu:
1 — cabina de control; *2* — masă de lucru; *3* — tablou de comandă; *4* — tijă de comandă; *5* — spațiu de acces; *6* — ușă glisantă; *7* — captări și canalizări; *8* — perete de explozie; *9* — boxa de reacție; *10* — curte exterioară; *11* — barieră de impact; *12* — ușă metalică cu blocaj electric.

* Journal of Chemical Education **48**, nr. 8, 1971, p. 488.

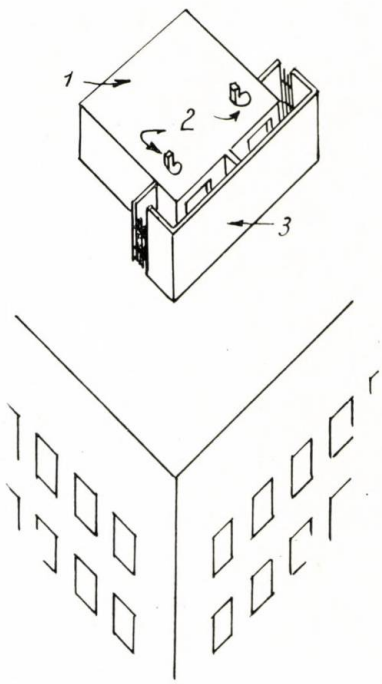


Fig. 2. Amplasarea incintelor de reacție pe acoperiș:
1 — incinta de reacție; *2* — exhaustoare; *3* — perete de impact.

așchierea betonului în timpul ciocnirii cu schijele proiectate.

Grosimea pereților se calculează pornind de la utilajul cel mai mare folosit în lucrări, avînd o umplutură de TNT, considerîndu-se că acesta creează condiții de periclitate maximă. Admițînd că în lucrările din universitate acest utilaj este o autoclavă de 3 l (figura 4) și folosind nomograma 5 pentru un spațiu deschis, barat cu un singur perete așezat la o distanță de circa 1,05 m de autoclavă, rezultă o grosime de perete de circa 20 cm la care se adaugă, conform normativelor, încă 1/3 pentru spațiile închise și 1/5 pentru siguranță, rezultînd un total de 36 cm.

O altă metodă se bazează pe formula Petry pentru determinarea adîncimii de penetrare a unui proiectil rezultat din explozie (de exemplu un fragment din inelul de strîngere).

Formula Petry are următoarea expresie:

$$D = KA_p \log_{10} (1 + V^2/215\,000)$$

în care:

D este adîncimea de penetrare, ft;
K — coeficientul de penetrație, ft. 3/lb (pentru betonul armat $K = 0{,}00282$);
A_p — presiunea specifică (lb/ft^2), adică masa proiectului/suprafața de impact;
V — viteza de impact, ft/s.

Fiind legată de anticipări greu controlabile asupra vitezei, masei și dimensiunii proiectului și asupra suprafeței de impact, această metodă este discutabilă, dar este utilă pentru calculul de verificare a primei metode prezentate.

Gabaritele boxei de reacție variază în funcție de dimensiunile instalației ce urmează a fi amplasate în ea, admițînd un raport între volumul utilajului de bază și volumul boxei egal cu: 1: 1000 ÷ 1: 10 000. Pentru o autoclavă cu o capacitate de 3 l ar rezulta, la un raport mediu de 1: 5000, un volum de circa 21 m^3, respectiv o boxă de 2,4 × 3 × 3 m.

Pentru a se asigura o flexibilitate mai mare în lucrări se recomandă realizarea a patru incinte de reacție și utilizarea unei aparaturi de experimentare asamblate în seturi portabile. Amplasarea relativă a incintelor trebuie să se facă astfel încît să se evite accesul direct dintr-o boxă în alta. Ușile de acces, confecționate din două tole de oțel laminat de circa 12,5 mm grosime, trebuie să fie glisante și prevăzute cu blocaj electric, care să intre în funcțiune în momentul conectării tabloului de comandă la rețea.

Toate boxele de reacție trebuie să fie prevăzute cu deschideri de detentă, (fără geamuri sau ancadramente) pe timp de iarnă acestea pot fi protejate cu o placă de poroplast cu o grosime maximă de 1,2 cm. Majoritatea autorilor recomandă un raport între

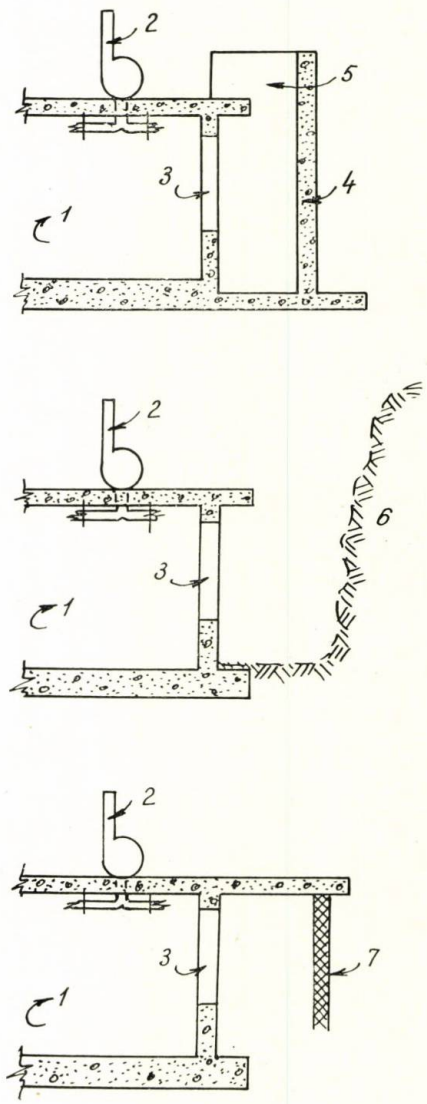


Fig. 3. Bariere de impact:
1 — boxă; *2* — ventilator și conductă de ventilație; *3* — deschidere (fereastră) de detentă; *4* — perete de impact; *5* — perete de întoarcere; *6* — taluz de pămînt sau rocă; *7* — rogojină sau perete suspendat pentru reținerea șocului.

suprafața gurii de detentă și volumul boxei de 5: 100, dar este preferabil un raport mai mare, în special atunci cînd este de așteptat o reflecție a undei de șoc.

Pentru a evita accidentele secundare ale unei explozii se recomandă ca boxele de reacții să nu fie prevăzute cu vizoare de control. Atunci cînd nu poate fi realizat controlul aparatelor de măsură de la tablou, este necesară o instalație de televiziune în circuit închis. Restul aparatelor de măsură și control se amplasează pe un panou central de comandă, executat din oțel de înaltă rezistență, așezat pe peretele dinspre boxa de reacție. Aparatura de control electrică și de joasă presiune poate fi montată direct pe tabloul de comandă. Aparatele de înaltă presiune se montează însă la partea superioară, în spatele tabloului, trecîndu-se numai acul indicator și butoanele de reglare spre fața panoului. Tijele de comandă și conductele de înaltă presiune, ce străbat peretele boxei și tabloul de comandă, se prind în flanșe sudate (figura 6) și trebuie să aibe trasee cît mai scurte.

Atunci cînd în lucrare se folosesc reactivi gazoși sub presiune, buteliile de gaze comprimate se amplasează în boxe din beton armat, așezate în afara incintei de reacție, iar conductele de presiune se conduc prin canale bine ventilate. Buteliile și sistemul de alimentare se prevăd cu ventile de siguranță, cu închidere prin arc sau cu membrane, capabile să devieze rapid șocurile și să prevină scurgerea fluidului sub presiune în sistemele de presiune scăzută.

În locul sifoanelor de pardoseală, uzuale în laboratoarele de chimie, se recomandă canale colectoare deschise, așezate pe periferia încăperii, care să conducă soluțiile deversate la o gură de scurgere spre canalizarea exterioară. Pardoseala boxei trebuie să fie prevăzută cu o mică bordură și să aibe o mică pantă spre canalizare.

Iluminatul incintei se face de preferință cu un echipament portabil; atunci cînd este necesar un echipament fix, el trebuie să fie în execuție capsulată, iar comutatoarele și dispozitivele de control trebuie să fie amplasate în afara incintei. Comutatoarele și aparatele neutilizate în proces se interblochează în momentul punerii sub tensiune a tabloului de comandă.

În cazul în care procesele cercetate impun temperaturi controlate, reactorul se prevede cu o manta încălzită electrică sau cu apă caldă. Încălzirea încăperilor pe timp de iarnă se face cu radiatoare electrice capsulate. În cazurile speciale, în care aparatura de lucru trebuie să fie menținută la o temperatură dată, încălzirea acesteia se poate face electric, sau cu abur printr-o calotă cu manta. Atunci cînd este necesară încălzirea întregii boxe se utilizează sisteme de încălzire cu aer condiționat. Incintele de reacție se prevăd cu instalații de ventilație care să elimine continuu gazele provenite din eventualele neetanșeități. Sistemul de ventilație trebuie să asigure 60 schimburi pe oră atunci cînd aspirația se face prin două guri și nu mai puțin de 30 schimburi pe oră cînd aspirația se face prin patru guri. Aerul proaspăt trebuie să fie aspirat direct din atmosferă, fiind interzisă utilizarea aerului din clădiri. Pentru protecție suplimentară la acumulări de gaze combustibile sau explozive, se folosesc sisteme automate de

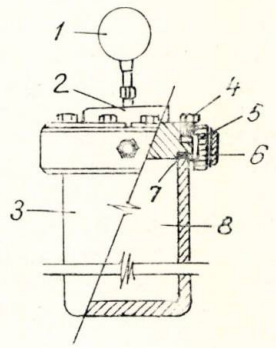


Fig. 4. Autoclavă:

1 — aparat de măsură; *2* — capac; *3* — cilindru; *4* — șurub; *5* — inel de strîngere secționat; *6* — bridă de siguranță; *7* — garnitură de etanșare; *8* — spațiu de reacție.

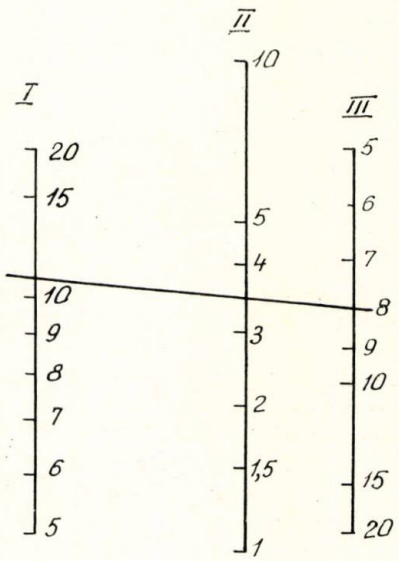


Fig. 5. Nomogramă pentru calculul grosimii pereților:

I — TNT, lb; II — distanța pînă la perete, ft; III — grosimea peretelui de beton armat, in.

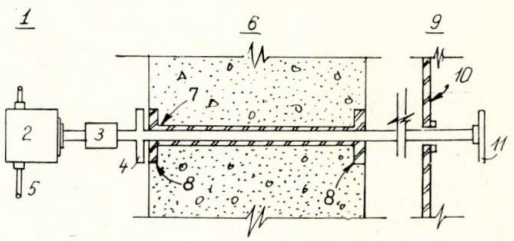


Fig. 6. Sistemul de comandă:

1 — boxă de reacție; *2* — clapete; *4* — flanșa tijei; *5* — conductă de înaltă presiune; *6* — peretele boxei; *7* — filetul tijei; *8* — mufă de strîngere; *9* — cabină de comandă; *10* — tablou de comandă; *11* — mîner (roată).

detecție și alarmă, care avertizează personalul atunci cînd se atinge limita de concentrație admisibilă. Pentru cazuri de incendiu incintele sînt prevăzute cu stingătoare cu bioxid de carbon. În afară de acestea incintele se prevăd cu o ieșire secundară, sub formă de ușă sau panou de aruncare, care să conducă spre spații în afara zonei periclitate.

Boxe mobile din oțel pentru condiții medii de periclitate, cu dimensiuni de $1,5 \times 0,75 \times 1,8$ m există și în comerț. Montarea acestor boxe necesită o serie de măsuri speciale pentru asigurarea ventilației, canalizării și a detentei în caz de explozie.

NOTĂ: 1 ft = 0,305 m; 1 in = 0,0254 m; 1 lb = 0,4536 kg.

Bibliografie

1. Cohen, E. și Dobbs, N. „Explosion", Arhitect, În: Eng. News 9, 1967, p. 106.
2. Gordon, W. E. The Effectiveness of Explosives in Enclosed Spaces, NDRC Report, A-334, AIT 19488, Abstract, National Defense Research Communications, Office of Explosives in Enclosed Spaces Report 6255, 1946, 1 p.
3. Greenlee, K. W. Butadiene-Crotonaldehyde Explosion. În: Chem., Eng. News, 26, 1985, 1948.
4. Kinter, M. R. Safety in High Pressure Chemical Reactions" National Safety Congress Transactions, Chemical Industries, 1957, p. 5–9. Extreme Pressure Data Needed", În: Chem. Eng. News, 24, 1956, p. 748.
5. Browne, Hl., Hileman, Lt., Weger, L. C. Barricades for High Pressure Research, În: Ind. Eng. Chem. 53, 52, A, 1961.
6. Lowing, F. A. Barricading Hazardous Reactions, În: Eng. Chem. 49, 1957, p. 1744.
7. Moll, G. Y. Laboratory Barricading of High Pressure & Extra Hazardous, Reactions, National Safety Congress Transactions, Chemical Industries, 1957, p. 33–37.
8. Porter, R. L. Movable Barricade Explosive and Browing Test, Technical Bulletin nr. 5160, Autoclave Engineers, Inc. Esie, Pa (nedatat).
9. Porter, R. L., Lobo, P. A. și Sliepcevich, C. M. Design and Construction of Barricades, În: Ind. Eng. Chem. 57, 1956, p. 841 Sitting, Spacing, Shielding, Barricading of Facilities and Equipment for Hazardous Operations, National Safety Council, Chemical Section Safety Newsletter, Chicago, I, 11, 1966.
10. Bowen, J. C. și Jenkins, R. L. Safety at High Pressures: Factures of an Eight-Cubical Laboratory, În: Ind. Eng. Chem. 49, 1957, p. 2019.
11. Browne, H. C. și alții, Design and Testing of a New High Pressure Cell, Monsanto Chemical Co., St. Loius, Mo, 1961.
12. Comings, E. W. Safety, cap. 4, High Pressure Technology, Mc Graw-Hill Book Co., Inc., 1956, p. 63.
13. Craig, L. E. Dew, Y, E. A. Small High Pressure – Preparations Laboratory. În: Ind. Eng. Chem. 51, 1959, p. 1 249.
14. Foster, C. V. și a. Petrochemical Research Pilot Plant. În: Ind. Eng. Chem. 48, 1956, p. 849.
15. Glasebrook, A. L. Safety in Study of Chemical Reactions at High Pressure, Technical Bulletin Nr. 100, Autoclave Engineers Inc. Esie, Pa (nedatat).
16. Glasebrook, A. L. Montgomery, I. B. High Pressure Laboratory Designed for Safe Operation. În: Ind. Eng. Chem. 41, 1949, p. 2368
17. Hiteshue, R. W. Bend and Pilot Plant Practice În: Ind. Eng. Chem. 48, 1956, p. 835.
18. Keifer, R. W. Safety at High Pressure, În: Ind. Eng. Chem. 49 1957, p. 2017.
19. Mahley, A. S. Operating High Pressure Equipment. În: Chem. Eng. News, 27, 1949, p. 3860.
20. Miller, J. F. Unit – Type Batch Reaction Cubicals, În: Ind. Eng. Chem. 48, 1956, p. 846.
21. Revenstorf, M. A. Designing a High Pressure Laboratory, În: Ind. Eng. Chem. 54, 1 62, p. 44.
22. Savage, R. L. High-Pressure Laboratories, Laboratory Design, Chapter 9, Reinhold Publishing Corp, New York, 1951, p. 241.
23. Sliepcevich, C. M., Porter, R. L. A. Portable High Pressure Laboratory, În: Ind. Eng. Chem. 54, 1960, p. 44.
24. Stenberg, J. E., Coffey, E. G. Designing a High-Pressur Laboratory, În: Chem. Eng. (9, 1962, p. 115.
25. Stephens, H. R. și Walker, K. E. Safety in Small-Scale High Pressure Experiments. În: Ind. Eng. Chem. 49, 1957, p. 2022.
26 Weber, J. P. și a. Detonation Tests Evaluate High Pressure Cells. În: Ind. Eng. Chem. 53, 1961, p. 128 A.

ABONAȚI-VĂ

PENTRU ANUL 1973

LA

REVISTA DE CHIMIE LEI 160 (apariție lunară)

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE, București, Calea Plevnei nr. 139, Sectorul VII, telefon 49.22.60 în contul de virament nr. 640.301.14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala sectorului I.

Costul unui abonament anual individual pentru cadrele tehnice, didactice, studenți etc. lei 30.

TÎRGUL DE TOAMNĂ LEIPZIG—1972

Marele complex expoziţional pe care îl constituie oraşul Leipzig a cunoscut şi în toamna anului acesta, din plin, febra intenselor întîlniri comerciale internaţionale. Între 3—10 septembrie s-au desfăşurat zilele Tîrgului de toamnă, mult amplificat ca tematică şi participare faţă de ediţiile precedente.

Aproximativ 6000 expozanţi din peste 80 de ţări au confirmat tradiţionalul renume al oraşului Leipzig, care de peste 800 ani este un centru al comerţului internaţional. Tîrgul de la Leipzig 1972 a constituit un prilej de confruntări paşnice în domeniul ştiinţei şi tehnicei, în numeroase ramuri de activitate.

Noi ramuri de importanţă internaţională au completat profilul tîrgului: instalaţii, echipamente şi maşini pentru industria chimică, utilaje şi maşini de prelucrare a materialelor plastice, maşini poligrafice, maşini de prelucrare a lemnului, maşini textile şi de încălţăminte, vehicule rutiere, tehnică medicală şi tehnică medicală de laborator cît şi produse ale industriei chimice. Au fost prezentate vizitatorilor numeroase expoziţii situate în cadrul unor spaţii din centrul oraşului, în galerii de artă şi comerciale. Marile magazine au fost astfel amenajate încît au constituit o expoziţie permanentă, zilnic completată cu noi produse.

De un deosebit interes s-au bucurat conferinţele organizate concomitent cu desfăşurarea Tîrgului, în domeniile de prelucrare a materialelor plastice, instalaţiilor chimice, tehnică medicală, construcţia maşinilor textile, construcţia maşinilor poligrafice, precum şi a vehiculelor rutiere.

În cadrul ediţiei de toamnă a Tîrgului de la Leipzig 1972 au participat 13 ţări socialiste inclusiv R.D.G. pe o suprafaţă de expunere de circa 229 000 metri pătraţi. Extinderea cu o pătrime a suprafeţei de expunere ocupată de către ţările socialiste a dovedit atracţia crescîndă a Tîrgului de la Leipzig, cît şi puterea economică în continuă dezvoltare a ţărilor membre ale CAER.

Republica Socialistă România, care a participat pentru a 41-a oară la Tîrgul de la Leipzig a ocupat o suprafaţă de expunere de circa 1 100 metri pătraţi, ceea ce a constituit o extindere faţă de anul precedent cu 50 la sută. Într-un impozant pavilion din incinta Tîrgului tehnic, a fost reprezentată industria chimică a ţării noastre. Maşini de prelucrare a lemnului, vehicule rutiere, mobilă şi materiale pentru industria de mobilă, produse textile şi încălţăminte, alimente şi delicatese au ocupat un loc important în spaţiile rezervate României.

Dezvoltarea şi adîncirea colaborării economice dintre Republica Democrată Germană şi Republica Socialistă România a găsit o puternică expresie în oferta masivă a ţării noastre în cadrul Tîrgului de la Leipzig.

Expoziţia U.R.S.S. a fost prezentată sub semnul celei de a 50-a aniversări de la prima participare a Uniunii Sovietice la Tîrgul de la Leipzig şi a celei de a 50-a aniversări de la întemeierea U.R.S.S. Pe o suprafaţă de peste 7 000 metri pătraţi au expus 24 de organizaţii sovietice de comerţ exterior, o multitudine de produse din peste 20 de ramuri. Ponderea a constituit-o marele complex al chimiei, la care au participat 10 organizaţii de comerţ exterior. Industria sovietică de vehicule a fost amplu reprezentată prin autocamioane, autoturisme şi numeroase autovehicule de concepţie nouă. Programul expoziţiei a cuprins şi maşini de prelucrare a lemnului, mobilă, articole de sport, arme de vînătoare, aparate de radio şi televiziune, produse textile, îmbrăcăminte de blană, alimente produse farmaceutice şi cosmetice, produse editoriale.

Republica Populară Polonă şi-a extins suprafaţa de expunere faţă de anul trecut însumînd aproape 4 000 metri pătraţi, din care două treimi în cadrul tîrgului tehnic au fost rezervaţi industriei chimice.

Întreprinderile de comerţ exterior ale Republicii Socialiste Cehoslovace au fost reprezentate la Tîrg cu peste 30 de standuri pe ramuri, ocupînd o suprafaţă totală de expunere de circa 3 300 metri pătraţi, R.S.C. s-a numărat şi de această dată printre cei mai mari expozanţi.

Participarea la Tîrg a Republicii Populare Ungare, organizată de Hungexpo Budapesta a cuprins 14 ramuri pe o suprafaţă totală de expunere de peste 2 200 metri pătraţi. Au fost prezente cu oferta lor 20 întreprinderi de comerţ exterior.

Un număr de 15 întreprinderi de comerţ exterior şi de organizaţii economice ale Republicii Populare Bulgare au prezentat produsele cele mai recente pe o suprafaţă de peste 1 000 metri pătraţi.

Au participat, de asemenea, un număr de circa 420 de întreprinderi producătoare şi de comerţ exterior iugoslave pe o suprafaţă de expunere de peste 1 200 metri pătraţi.

Au fost prezente la Tîrg cu standuri pe ramuri, respectiv birouri economice, altele India, Republica Arabă Egipt, Argentina, Brazilia, Ecuador, Guinea, Irac, Iran, Columbia, Mali, Liban, Maroco, Mexico, Nigeria şi Republica Arabă Siriană etc.

Un număr de 1 500 expozanţi din 25 de state industriale capitaliste europene şi de pe continente au expus cu ocazia Tîrgului de Toamnă 1972 Franţa, Marea Britanie, Italia, Ţările de Jos şi S.U.A. şi-au extins considerabil participarea la Tîrg faţă de anii precedenţi. Printre expozanţii de seamă se numără, de asemenea, Finlanda, Suedia, R. F. a Germaniei, Japonia, Belgia, Austria şi Elveţia.

Au participat la ediţia de toamnă a Tîrgului de la Leipzig 1972 un număr de 2 800 întreprinderi de export şi de comerţ exterior din Republica Democrată Germană. Oferta lor a fost caracterizată de numeroase realizări noi şi perfecţionate ce au fost prezentate specialiştilor din lumea întreagă pentru prima oară. În această ofertă de o înaltă calitate a fost ilustrată puterea economică crescîndă a R. D. Germania.

Este cert că Tîrgul de la Leipzig a afirmat pe plan internaţional realizările industriale ale ţărilor socialiste. În acelaşi timp prin masiva participare, întîlnirile şi dialogurile rodnice dintre specialişti, tehnicieni şi reprezentanţii firmelor de comerţ din numeroase ţări, a constituit un factor de stimulare a colaborării economice şi tehnico-ştiinţifice internaţionale.

PROGRESE ÎN CHIMIE

★ ★ ★

1. **Prelucrarea pulberilor în plasmă de temperatură înaltă**

2. **Limite standardizate în ceea ce privește poluarea aerului în S.U.A.**

3. **O nouă tehnică de granulare**

4. **Produse ce pot substitui fosfații în compoziția detergenților**

5. **Date noi despre rocile lunare**

6. **Metode ce ajută la depozitarea sîngelui**

7. **Enzimele pot fi cheia schizofreniei**

8. **Scurte știri**

1. *Aproape fiecare material care se topește fără descompunere, inclusiv masele plastice, poate fi pulverizat cu plasmă. De obicei materialul sub formă de pulbere sau fir este injectat într-un jet de plasmă de temperatură înaltă (0,4—1,5.10⁴ K) și viteză mare (> 100 m/s), unde se topește și este proiectat pe un substrat. Costul echipamentului este mai ridicat, însă permite pulverizarea unei game mai largi de materiale, obținîndu-se totodată acoperiri de calitate mai bună. Acoperirile pot îmbunătăți proprietăți ca rezistența la uzură, rezistența la coroziune, rezistența termică și electrică, conductivitatea electrică, proprietățile mecanice și abrazivitatea sau pot înlocui materialul uzat. Acoperirile metalice studiate includ aliaje de Ni/Cr/B/Si și WC/25% Co pe oțel slab aliat, aliaje Ni/Cr pe oțel slab aliat, stelită, diverse oțeluri, aluminiu, zinc și alte metale. S-au studiat acoperiri ale oțelurilor inoxidabile și ale titanului cu tungsten. Pulverizarea prin plasmă se poate utiliza în multe domenii cum ar fi formarea de tantal, niobiu și aluminiu poros, pulverizarea prin plasmă a lubrifianților solizi cum ar fi bisulfură de molibden dispersată în cupru, segmenți de piston pulverizați cu crom etc.*

Se pot obține nu numai acoperiri metalice ci și cu alte materiale : acoperiri ceramice ce se aplică metalelor pentru a îmbunătăți rezistența la eroziune și coroziune și pentru izolare termică, acoperiri de alumină, acoperiri de alumină cu incluziuni de bioxid de titan, acoperiri cu carburi de zirconiu, niobiu, uraniu și tungsten, acoperiri din diverse boruri și nitruri, cum ar fi borura de titan, tantal, niobiu și zirconiu și nitrura de titan, zirconiu și tantal. De asemenea, pulverizarea prin plasmă se utilizează pentru obținerea filmelor de ferită, a filmelor groase pentru circuite integrate și acoperiri dielectrice.

Sferoidizarea cu plasmă

Formarea de particule sferice prin topirea particulelor nesferice se numește sferoidizare. Își găsește aplicație în tehnica nucleară, în obținerea unor anumite porozități a materialelor, particule reflectorizante din bioxid de siliciu, cabluri izolate cu minerale, în cataliză, pentru produse abrazive și în transferul cernelii în fotocopiere. S-a sferoidizat o gamă largă de materiale : oxizi refractari, cum ar fi silicea, alumina, bioxid de zirconiu, oxid de beriliu, oxid de zirconiu, bioxid de uraniu, oxid de magneziu și oxid de ceriu substoechiometric, particule de alumină pentru cataliză din hidroxid de aluminiu, carburi cum ar fi cea de crom, titan, zirconiu, niobiu, diborură de zirconiu, bor, diamante și alte materiale refractare. Sferoidizarea poate implica formarea unei structuri de suprafață complicate datorită creșterii și depunerii dendritelor, în timpul solidificării.

S-au folosit multe tipuri de plasmă pentru sferoidizare : jeturi de plasmă de descărcare, plasmă de inducție, arcuri expandate mecanic, arcuri de cărbune și arcuri submersate în pat fluidizat.

Particule ultrafine de oxizi prin plasmă

Pulberile ultrafine de oxizi cu dimensiuni mai mici de 1 micron se folosesc în acoperiri de suprafață, pentru materiale ceramice de densitate mare, pentru mărirea dispersiei metalelor, pentru pigmenți, în cataliză, în îngroșarea lichidelor etc.

S-au descris trei tipuri principale de procedee cu plasmă : reacția unei cloruri de metal volatile cu oxigenul, vaporizarea unei pulberi de oxid dispersate, urmată de condensare, și, vaporizarea oxidului sub formă de bulgări urmată de condensare. Prima metodă se utilizează în industrie pentru a obține pigmenți de bioxid de titan și silice de puritate înaltă. Una din posibilitățile de obținere a unui amestec de oxizi este oxidarea unui amestec de cloruri ; astfel se procedează la obținerea sistemelor trioxid de crom/bioxid de titan și trioxid de crom/alumină. Studiindu-se formarea silicei din tetraclorură de siliciu s-a propus evitarea folosirii metodelor cu plasmă în acest caz, dat fiind faptul că s-au obținut randamente mai mari, echivalente cu 15,3 kWh/kg silice prin injectare de clorură în partea superioară a unei flăcări.

A doua tehnică, vaporizarea pulberii alimentate, urmată de condensare, este indicată pentru obținerea pigmentului de bioxid de titan din ilmenit și rutil. Se poate incorpora și alumină prin descompunerea simultană a clorurii de aluminiu. S-a putut realiza vaporizarea în plasmă de inducție, jet de plasmă, în cuptor cu arc mecanic expandat și cuptor cu arc trifazic. De asemenea s-a putut obține alumină cu dimensiuni mai mici de 1 micron prin vaporizarea particulelor alimentate.

A treia tehnică de vaporizare a oxidului sub formă de bulgări se folosește în procedeele cu arc de înaltă intensitate cu anod consumabil și în cuptoarele centrifugale cu perete lichid. Materialul alimentat se injectează sub formă de pulbere într-o plasmă ; timpul său de retenție este mai lung. Se pot obține astfel pulberi ultrafine de alumină, oxid de magneziu, oxid de ceriu și alți oxizi. Producția este mică, aproximativ 10 g/oră. Folosind însă diverși agenți de reducere pentru a favoriza formarea suboxizilor mult mai volatili, de exemplu cărbune, se obține o alumină ultrafină cu o productivitate de 1,9 kg/oră, ceea ce este echivalent cu 13 kW/kg. Pentru obținerea silicei ultrafine activate cu proprietăți tixotropice bune se folosește ca agent reducător hidrogenul ; consumul de energie este 14 kW/kg pentru hidrogen, pe cînd cu cărbune se atinge doar 9,7 kWh/kg.

Pulberi ultrafine de elemente

S-au putut obține pulberi metalice cu dimensiuni submicronice prin condensarea vaporilor. Mărimea medie a particulelor poate fi redusă de la aproximativ 0,1 μm pînă la 0,025 μm, reducînd presiunea de la 760 la 250 mm Hg.

Carburi refractare prin plasmă

Aceste carburi se utilizează ca materiale de construcție, abrazivi, adaosuri la oțelurile pentru scule, acoperiri de protecție și pigmenți dacă nu au exces de carbon. Astfel ar fi carburile de tungsten și tantal : WC, W_2C, TaC *și* Ta_2C, *pentru care se utilizează ca materie primă oxizii. În obținerea carburii de siliciu de dimensiuni mai mici de 1 micron se utilizează metoda vaporizării particulelor de silice urmată de reacția cu o hidrocarbură sau metoda reacției tetraclorurii de siliciu sub formă de vapori cu o hidrocarbură. Ultimul tip de reacție este folosit și pentru obținerea carburilor fin divizate nepiroforice de* Si, B, Ti, Ta, Zr, Hf, V, Nb, Mo, W, Th, U *într-un jet de plasmă de hidrogen.*

Nitruri refractare prin plasmă

Nitrurile prezintă interes ca materiale de construcție pentru temperaturi înalte și ca lubrifianți pentru temperaturi înalte. Nitrurile de titan și bor se obțin prin injectarea elementului pulverizat într-un jet de plasmă de azot. Nitrura de titan se poate obține și din $TiCl_4$ *și azot într-un jet de plasmă cu o descărcare de 2400 MHz. Pentru formarea nitrurilor de* Ta, Mo *și* W, Ti, Al *și* Zr, *metalul de bază acționează ca anodul unei plasme transferate de descărcare de azot cu o putere de 3,15—8 kW. Nitrura de aluminiu de asemenea se obține din diverse amestecuri de alumină și carbon, introduse într-un jet de plasmă.*

Extracția metalurgică

Procedeele includ reducerea sulfurii, separarea oxizilor minerali, reducerea oxizilor și conversia clorurilor volatile în metale.

Astfel ar fi formarea molibdenului din bisulfură, disocierea rodonitului în MnO *şi* SiO_2, *a zirconei în produşi bogaţi în* ZrO_2 *şi* SiO_2 *şi a ilmenitului în produşi bogaţi în* TiO_2 *şi* FeO, *separarea minereurilor fosfatice.*
În ceea ce priveşte reducerea oxizilor de metale : ZrO_2 *la* Zr, *reducerea aluminei într-o plasmă de inducţie cu argon, reducerea minereurilor de fier cu hidrogen pur, reducerea* Nb_2O_5 *şi* MoO_3 *a suscitat un interes deosebit. Se poate descompune complet* $SiCl_4$ *într-o silice de puritate înaltă într-un jet de plasmă.*

Prelucrarea cărbunelui

Au fost studiate procedeele de obţinere ale acetilenei şi ale produşilor secundari prin încălzirea unei pulberi de cărbune în arcuri de descărcare şi jeturi de plasmă cu cărbune. Consumul de energie este de 15,1 kWh/kg acetilenă dacă se utilizează o plasmă cu hidrogen cu injectarea radială a cărbunelui.

Aspecte economice

Multe din procedeele studiate au fost neeconomice. În cazul procedeului prin plasmă de obţinere a pigmentului de TiO_2 *şi, pe o scară mai redusă, a silicei ultrafine, valoarea produsului depinde de proprietăţile sale detaliate.*
S-a citat un cost estimat al unui procedeu cu plasmă pentru obţinerea TiO_2 *din ilmenit :* £ *200/tonă; însă pentru consumul de electricitate dat de 50,5 kWh/kg ar fi necesar un preţ foarte mic al electricităţii.*
Costurile generale de producţie pentru topirea pulberilor s-au estimat la aproximativ $ *0,11/kg la nivelul de 1000 kW şi* $ *0,022 pînă la* $ *0,044 /kg la nivelul de 10000 kW. Pentru producerea silicei ultrafine prin vaporizarea nisipului funcţionarea şi amortizarea costă* $ *0,33/kg. Este atractiv necesarul de energie mic pentru vaporizarea silicei şi a aluminei şi pentru topirea zirconiului în cuptoare cu perete lichid. La fel este economică obţinerea bioxidului de zirconiu din zirconiu.*
S-a estimat costul plasmei de inducţie pentru preîncălzirea curentului de oxigen în fabricarea bioxidului de titan din tetraclorură de titan : costul total variază între 0,066 şi 0,0154 $/kg *de* TiO_2, *depinzînd de producţia oxigenului total preîncălzit în plasmă.*
Costurile pot fi reduse însă. Consumul de energie pentru încălzirea pulberilor a ajuns urcînd la nivelul de 1 000 kW. Pe de altă parte pe scară industrială plasma de inducţie poate funcţiona la frecvenţe de 10 kHz şi chiar mai joase.

2. *E.P.A. (Environmental Protection Agency) a stabilit definitiv limitele maxime în ceea ce priveşte poluarea aerului cu oxizi de azot şi bioxid de sulf de la fabricile de acid azotic şi de acid sulfuric, ce urmează să intre în funcţiune după luna august 1972. Acestea sînt :*

Poluantul	Limita maximă (media a 2 ore)
Oxizi de azot	1,37 kg/t acid fabricat
SO_2	1,825 kg/t acid fabricat
Ceaţă de acid sulfuric	0,685 kg/t acid fabricat
Emisie vizibilă	Opacitate I O T

După evaluările făcute de EPA, la ora actuală emisia de SO_2 *în instalaţiile convenţionale cu o singură unitate de contact, este de 9—38 kg/t acid produs, media pe întreaga producţie a Statelor Unite ajungînd la circa 18 kg/t acid. Limita adoptată în multe state ajunge la circa 12 kg/t acid ceea ce înseamnă 2000 p.p.m.*
În momentul de faţă EPA a instituit pentru toate fabricile existente, limita de circa 3 kg SO_2*/t acid fabricat.*
Pentru atingerea acestor valori, recuperarea sulfului în fabricaţie trebuie să ajungă la minim 99,5% valoare normală în procedeul cu dublă absorbţie (Chemico).
Investiţiile cresc în acest caz, de exemplu — pentru o unitate de 250 000 t/an care nu are instalaţii antipoluante, de la 3 mil. dolari la 3,9 mil. dolari. În acelaşi timp, preţul de fabricaţie se măreşte şi el cu 5%, ajungînd la 31,5 dolari/tonă.
În acelaşi sens cresc şi investiţiile pentru o fabrică de acid azotic de 100 000 t/an de la 2,5 mil. dolari la 2,7 mil. dolari, iar preţul de cost cu 1%, respectiv cu 1 dolar/t.
Este de remarcat faptul că legislaţia în ceea ce priveşte emisia de SO_2 *nu face precizări şi delimitări în legătură cu materiile prime folosite la fabricarea acidului sulfuric.*

3. *O serie de materiale, printre care hrana sintetică, detergenţii dar mai ales îngrăşămintele, sînt comercializate sub formă de granule şi aceasta datorită unor avantaje nete faţă de aceleaşi produse sub formă pulverulentă. Astfel, granulele curg liber, se manipulează uşor fără formare de praf, se amestecă de asemenea mai bine şi în anumite operaţii sînt mult mai flexibile.*
În momentul de faţă există mai multe tehnici de granulare, fiecare prezentînd avantaje şi dezavantaje. Dintre acestea, cele mai cunoscute şi des aplicate sînt peletizarea şi granularea prin învelirea de straturi succesive.
În Olanda, firma Shuurmans-Van Ginneken din Amsterdam, după studii de mai bine de trei ani privind granularea îngrăşămintelor minerale, a pus la punct o nouă metodă de granulare „spiral path".
Procedeul constă în operaţiile convenţionale de amestecare, granulare propriu- zisă, uscare şi sitare. Materialele, sub formă de pulbere, sînt mai întîi amestecate, apoi stropite cu un lichid ce ajută la granulare. Baza procedeului o constituie granulatorul „spiral path" tip SCHUGI. Acesta constă dintr-un cilindru vertical din oţel cu un ax ce se roteşte cu peste 3000 rot/min. Acesta din urmă este prevăzut cu cuţite; numărul şi poziţia acestora sînt determinate de mărimea şi forma granulelor, de turaţia axului şi de caracteristicile materialului ce se granulează.
Întrucît forma granulelor nu trebuie să se schimbe în procesul de uscare, este necesar ca uscarea să se facă într-un uscător cu strat fluidizat, plasat imediat sub granulator, fără ca granulele umede să mai fie astfel manipulate.
Mai jos se prezintă unele date economice ale procesului :

Capacitatea, t/h	Investiţii, lire	Dimensiunile instalaţiei, m	Energia necesară pe tona de produs
25	220 000	$20 \times 10 \times 15$	Combustibil: 60—70 000 kcal
50	300 000	$25 \times 10 \times 15$	Electricitate: 7,5 kWh Aer compr.: 0,5—1 Nm^3

4. Datorită poluării apelor cu fosfaţii alcalini ce intră în compoziţia detergenţilor, într-o serie de ţări a fost limitat conţinutul acestora la maxim 8,7% fosfor, iar în altele s-a căutat a fi înlocuiţi cu alte substanţe cu proprietăţi similare.
Au reţinut atenţia ca înlocuitori posibili ai fosfaţilor o serie de compuşi biodegradabili, printre care sărurile acidului benzopolicarboxilic (BCPA). O parte din acestea au efect de sechestrare a ionului calciu, cel puţin egal dacă nu mai mare decît al tripolifosfatului de sodiu. Cinci asemenea acizi au puterea de sechestrare cuprinsă între 25—363 mg. $CaCO_3$ *per gram faţă de 212 g.* $CaCO_3$ *per gram de tripolifosfat de sodiu (STPP). Alcalinitatea acestora, este comparabilă cu a STPP, dar se cunosc foarte puţine date în legătură cu efectul fiziologic al sărurilor acizilor benzopolicarboxilici.*
În schimb, se ştie precis că aceste săruri se degradează uşor în bioxid de carbon şi apă, astfel că sistemele existente de epurare le distrug înainte de a ajunge în apă să o contamineze.
În prezent, sărurile acizilor benzopolicarboxilici nu se fabrică în cantitate mare, dar probabil ele nu vor costa mai mult decît acidul nitrolotriacetic (NTA) care se foloseşte în acelaşi scop.
Dezvoltarea în continuare a noilor produse ce pot substitui fosfaţii în detergenţi va depinde în mare măsură de economicitatea metodelor de recuperare a fosfaţilor din apele menajere.
De curînd, Societatea Hercules a pus la punct un procedeu „economic" ce permite recuperarea a peste 90% din fosfaţii dizolvaţi în apele reziduale, ce constă în principiu dintr-o precipitare cu un polielectrolit „Hercofloc" şi o coagulare.

5. *Cu ocazia celei de a treia Conferinţe despre Ştiinţa Lunii, au fost publicate noi informaţii ştiinţifice în legătură cu aceasta. Astfel, una din cele mai importante descoperiri, a fost identificarea primului element transuranian.*
Prezenţa neptunului-237 cu numărul atomic 93, a fost confirmată într-una din mostrele lunare aduse de Apollo-12. Concentraţia, stabilită cu spectrometru de masă, a fost estimată la $(1{,}1 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-13}$ *g per gramul de probă.*
De asemenea s-a găsit uraniu-236, care este atît de rar în două probe aduse de

Apollo-14. Înainte de aceasta ^{236}U era cunoscut numai ca rezultat al preparării sale în reactoarele nucleare. Pentru detectarea lui s-a folosit un spectrofotometru de masă, cu o lentilă specială ce elimină hidrurile uraniului-235 care se formează ca urmare a reacției cu hidrogenul produs în cantitate mică în spectrometrele de masă. Cantitatea determinată a fost de ordinul $2 \cdot 10^{-8}$ g/g.
Analiza probelor aduse de stația automată Luna-16, a fost similară cu cea de la mostrele colectate de misiunile Apollo-11, 12 și 14 în ceea ce privește elementele prezente în urme, dar a diferit în conținutul de feldspat.
Au mai fost de asemenea identificați prin cromatografie gazoasă o serie de aminoacizi, ca, de exemplu : glicină în cantitate de 2 p.p.b. alanină în concentrație de 1/10 din glicină, precum și serină și acizi aspartic și glutamic.

6. *A fost pusă la punct o metodă nouă de regenerare a globulelor roșii din sîngele depozitat un timp mai îndelungat la temperatură scăzută. Cu 20 ani în urmă se cunoștea că glicerolul protejează globulele roșii din sînge împotriva eventualelor degradări la temperatură scăzută. Principalul dezavantaj al folosirii glicolului este costul și complexitatea recuperării sale din globulele înghețate.*
După evaluarea diferitelor metode de înghețare s-a conchis ca utilizarea glicolului este mai flexibilă și sigură. Depozitarea sîngelui la —85°C, este sigură pe un timp de 10 ani și este posibilă transportarea lui în zăpadă uscată.
Principalul dezavantaj rămîne greutatea de a introduce și înlătura o concentrație ridicată de glicerol într-o perioadă de timp rezonabilă, la un preț acceptabil și cu pierderi de globule roșii minime.
După noua metodă, globulele roșii sedimentate prin centrifugare sînt introduse într-un sac de plastic în care se adaugă prin gravitație, și soluția de glicerol. După o amestecare bună, globulele și glicerolul sînt transferate într-un conteiner și răcite la —85°C. Dacă este necesar, sacul înghețat se dezgheață prin introducere într-un vas cu apă la 37°C. Apoi soluția de globule roșii este diluată cu o soluție bufer de clorură de sodiu, după care se spală bine cu o soluție bufer salină ce conține și glucoză. Globulele roșii astfel pregătite pot fi apoi folosite. Unul din avantajele principale ale metodei cu glicerol este lipsa de importanță a vitezei de răcire. Temperatura de —80°C este satisfăcătoare.

7. *Schizofrenia, forma cea mai comună a deranjamentului emoțional, se pare că se datorește lipsei enzimelor în interiorul creierului.*
În cadrul clinicii din Detroit s-a izolat și caracterizat parțial o enzimă a cărei absență din creier precipită apariția schizofreniei. Se crede că administrînd această proteină, se poate controla schizofrenia de aceeași manieră ca injecțiile cu insulină în cazul diabetului.
Pentru caracterizarea completă a acestei enzime și pentru încercări clinice, s-au alocat pentru următorii patru ani circa 8 mil. dolari.
Există două teorii în ceea ce privesc cauzele schizofreniei. Un număr mai mic de cercetători susțin că aceasta este un deranjament autoimun care creează un zid de anticorpi într-o regiune specială a creierului. Această teorie este numai parțial reproductibilă în experiențe.
Cei mai mulți specialiști susțin însă că schizofrenia se datorește unei funcționări deficiente a metabolismului aminelor în creer. Aceasta duce la producerea sau acumularea anormală în creier a unor agenți psihomimetici sau halucinogeni (sindromul clasic LDS foarte asemănătoare cu sindromul schizofreniei). Acești agenți fac parte din familia feniletilaminelor, derivați din aminoacidul denumit tirosină. S-a izolat din urina bolnavilor de schizofrenie, dimetoxifeniletilamina (DMPEA), de unde s-a dedus că aceasta este o amină de descompunere psihologică.
Agentul destructiv este indolamina, derivat din aminoacidul numit triptofan.
În celulele creierului, triptofanul este convertit în mod normal în serotonin (5-hidroxitriptamină), un neurotransmițător care ajută la transmiterea semnalelor electrice. Excesul de triptofan conduce la exces de serotonin și de aici la transmiterea unor semnale false.
Mai important este faptul că excesul de triptofan favorizează transformarea aminoacidului în dimetiltriptamină — un halucinogen potențial.
Se crede că dimetiltriptamina este aceea care produce primele simptome ale schizofreniei.

★

8. *În Republica Federală a Germaniei a fost pus pe piață un nou ignifug, comercializat sub denumirea de „Total forte S".*
Acest nou praf, care nu este altceva decît sulfat de potasiu, are proprietăți superioare față de produsele convenționale. El se fabrică printr-o tehnică specială ceea ce permite obținerea lui sub formă de pudră fină, cu densitate mare și nu se aglomerează nici la umidități ridicate. Pentru a stinge focul pe o suprafață de 1 m^2, este nevoie numai de 0,7 kg ignifug „Total forte S" în timp ce din materialele convenționale sînt necesare 1,1 kg.

★

Prezența magneziului în rocile fosfatice, cauzează mari greutăți la fabricarea acidului fosforic pe cale umedă. Acesta se dizolvă în timpul dezagregării, dar la concentrare se depune sub forma unui precipitat de fosfat de magneziu. Experiența industrială a arătat că pentru a nu avea asemenea dificultăți, roca fosfatică nu trebuie să conțină mai mult de 0,3% MgO.
Pentru roci mai bogate în magneziu, Societatea Bureau of Mines — S.U.A. a pus la punct o metodă de reducere a acestuia la un conținut acceptabil fără pierderi de P_2O_5, prin tratarea unei suspensii apoase de rocă cu hidroxid de sulf gazos.
Într-o serie de încercări tip, s-a ajuns să se reducă magneziul din rocă la un conținut de 0,10%, de la 0,84% MgO cît era inițial.
Alți agenți care au fost încercați sînt sulfatul de amoniu și acidul sulfuric. Ambii au dat rezultate bune, dar prezintă dezavantajul că pentru a reduce piederile de P_2O_5, roca fosfatică trebuie calcinată.

★

În ultima vreme s-a extins din ce în ce mai mult utilizarea pentasulfurii de fosfor ca materie primă la fabricarea unor compuși organofosforici.
Între primele produse se situează pesticidele paration și malation, care au marea proprietate de a fi biodegradabile și care au devenit foarte populare în unele domenii de aplicare unde DDT-ul a fost limitat sau interzis datorită reziduurilor sale toxice de lungă durată.
În anul 1971, a fost sintetizat un grup de alte produse, printre care se înscriu aditivii pentru uleiuri lubrifiante, ditiosulfatul de zinc ocupînd un loc de frunte.

★

În S.U.A. în cadrul topitoriei de cupru și plumb de la El Paso — Texas, a fost experimentat la scară industrială un procedeu de recuperare a sulfului din bioxidul de sulf rezultat aici.
Instalația a costat 2,5 mil. dolari. Concentrația gazelor este cuprinsă între 8—12% SO_2. Ca agent de reducere se folosește gazul natural.
Capacitatea de producție este cuprinsă între 7—8,5 tone sulf/zi în funcție de concentrația gazelor.

★

S-a studiat și pus la punct un procedeu ce este în curs de industrializare privind fabricarea alchil sulfonaților de sodiu liniari, din parafine comerciale, bioxid de sulf și oxigen.
Procesul de sulfoxidare este inițiat cu ajutorul unei energii înalte, de exemplu cea emisă de cobaltul-60 și nu poate fi ușor oprit atunci cînd parafina conține hidrocarburi ramificate. Reacția poate fi stopată prin întreruperea alimentării cu bioxid de sulf și oxigen. S-a constatat că după trei zile de întrerupere, reacția reîncepe odată cu alimentarea cu reactanți fără a mai fi necesară o nouă iradiere.

★

În Japonia Societatea Kyoda a pus la punct un procedeu de eliminare a SO_2-ului din gazele reziduale, cu obținerea gipsului ca produs secundar. Noul procedeu de spălare umedă, este capabil să reducă cu 97—98% smogul produs de SO_2, fără a mai rezulta un reziduu ce ar constitui o sursă secundară de poluare.
În acest sens, peste 101 procese au fost încercate într-o instalație pilot de 1000 Nm^3/h. Dintre acestea a fost reținut procedeul care permite reducerea SO_2-ului din gazele rezultate la combustia în vid a reziduurilor petroliere, de la 3000 p.p.m. la mai puțin de 50 p.p.m.
După îndepărtarea suspensiilor solide, curentul de gaz este răcit și apoi trecut în absorber unde SO_2-ul este reținut în soluții diluate de acid sulfuric 5—10%, la 50—80°C. Acidul este apoi introdus în turnul de oxidare a SO_2-ului în H_2SO_4. O parte din acid, după diluare cu apă, este recirculat la absorber, iar restul este

tratat cu var. Sulfatul de calciu obținut poate fi folosit la fabricarea ipsosului sau a sulfatului de amoniu.

★

Consumul de potasiu în unele țări cu agricultură intensivă și cunoscute ca mari consumatoare de îngrășăminte, este următorul :

Țara	K_2O, kg/ha	Raport N : P_2O_5 : K_2O
Belgia	116	1 : 0,81 : 1,05
R.F.G.	80	1 : 0,79 : 1,03
Olanda	69	1 : 0,28 : 0,31
Franța	38	1 : 1,37 : 1,03
Anglia	36	1 : 0,58 : 0,55

De asemeniea, raportul între substanțele nutritive din îngrășămintele complexe fabricate în Anglia, a variat astfel :

Anii	N	P_2O_5	K_2O
1959 – 1960	1	1,2	1,5
1963 – 1964	1	0,9	1,1
1970 – 1971	1	0,8	0,9

★

Institutul de Cercetări de la Osaka a pus la punct fabricarea a noi rășini sintetice, utilizate ca adezivi pentru izopren și butadienă.
În funcție de tipul de produs, condițiile de polimerizare, cantitatea de butadienă în amestec, adezivii au punctul de înmuiere cuprins între 65—135°C, și greutate specifică mică.

★

S-au descoperit noi produse chimice complet inofensive care să înlocuiască plumbul și mercurul utilizați ca ingredienți în unele vopsele protectoare.
Primul, comercializat sub denumirea de Primal E-726 se folosește în vopselele folosite pe suprafețe de lemn.
Cel de al doilea Microbiocide M-8, înlocuiește mercurul în vopselele supuse la umezeală.

★

A fost pus pe piață un nou agent de umezire anionic de tip alchil-naftalensulfonat, cunoscut sub denumirea de Sellogen W.
În același timp produsul, din aceeași clasă, Sellogen HR-90, inițial fabricat numai sub formă de pudră, se fabrică și ca suspensie putînd fi mai ușor utilizat în sistemele lichide.

★

Virusul Epstein-Barr, un hipervirus uman cu nucleu ADN, ce apare în celulele limfatice poate fi activat prin tratare cu 5-bromodeoxiuridină (Brdn). S-a descoperit apariția antigenilor acestui virus în celule limfatice umane inclusiv celule Ragi, care au fost tratate cu Brdn.

★

Neuroblastomul, o formă de cancer la copii, poate fi descoperit la un stadiu la care tratamentul chirurgical poate fi aplicat cu succes utilizînd o nouă metodă de testare a urinei. Astfel o hîrtie impregnată cu anumite substanțe chimice pune în evidență acidul vanilmandelic secretat de tumora canceroasă. Testul poate fi aplicat și la adulți pentru determinarea feocromocitomei, o tumoare ce apare mai rar și care produce hipertensiunea.

★

Aplicînd procedeul de cracare a petrolului ușor (HOC) se poate obține gazolină cu indice octanic ridicat, direct din reziduurile rămase după fracționarea petrolului brut, la presiunea atmosferică sau sub vacuum.
S-a precizat că nu sînt necesare procese ca hidrocracarea sau cocsificarea. Valoarea investițiilor sînt astfel reduse.

★

În cadrul Universității din Wisconsin — S.U.A. a fost pusă la punct o metodă de recuperare a mercurului din efluenți prin extragere cu solvenți. Pe scurt, aceasta constă în acidularea efluenților cu acid clorhidric, apoi agitarea cu triizooctilamină care formează cu clorura mercurică acidulată un complex ce se dizolvă în xilen.
Din amestecul de xilen mercurul se extrage cu ajutorul unei soluții de sare, în care acesta se dizolvă. Separarea mercurului este aproape cantitativă.

★

Recuperarea hidrogenului sulfurat din efluenții gazoși, se poate ușor realiza într-un proces ce comportă o singură fază de oxidare-reducere catalitică. În acest scop se utilizează ioni metalici polivalenți — de preferat ion feric — menținut în soluție cu ajutorul unui agent de chelatizare organic ce oxidează hidrogenul sulfurat la sulf elementar.
Oxigenul din instalație reoxidează complexul de fier. Sulful poate fi reținut din soluție pe cale mecanică. Se menționează că investițiile sînt reduse.

★

Utilizînd anumiți aditivi, ca, de exemplu : montmorilonite fosfați sau compuși de bor se poate reduce conținutul de SO_2 din gazele reziduale. Acesta este transformat în sulfați care pot fi utilizați ca îngrășăminte.

Randamentul de îndepărtare a SO_2-ului este de peste 99%.
După experimentare industrială de mai bine de un an, s-au stabilit economii substanțiale în comparație cu sistemul clasic cu dolomită.

★

A fost izolată din proteine naturale o nouă substanță care este de trei mii de ori mai dulce decît o cantitate de zahăr echivalentă în greutate. Denumită „Monellin", noul „Zahăr" s-a extras prin cromatografie cu schimbători de ioni din fructele roșii ale unui arbore ce crește în Africa de vest, dioscoreophyllum cumminisii.
În afară de posibilitatea de a folosi „Monellin-ul" în cercetarea chimoreceptorilor, acesta este din punct de vedere potențial un nou zahăr — fără carbohidrați.
De asemenea de curînd s-a anunțat că s-a mai separat o a doua substanță dulce de natură proteinică, și anume „Thaumatin-ul" dintr-o plantă tropicală Thaumatoccus danielli.

★

Prima și singura instalație din lume producătoare de cauciuc Alfin (1,3-dienpolimeri), intrată în producție în 1970 în Japonia și-a suspendat producția și vînzarea.
Amplasată lîngă Tokio, fabrica cu o capacitate anuală de 25 000 tone aplică procedeul de polimerizare în soluție. Aici se produceau copolimeri de tipul butadienă-izopren și butadienă-stiren, utilizînd un catalizator ce constă dintr-un amestec de alcool și olefină, de unde și numele de cauciuc alfin.
Aceste tipuri de cauciucuri au fost fabricate prima dată în 1944 în SUA și s-au folosit la fabricarea pneurilor.
Se pare că sistarea producției este legată de unele dificultăți economice.

★

În cadrul Institutului de Tehnologie din Tokio se cercetează degradarea policlorbifenilului (PCB), cu ajutorul unor culturi separate din sol. În decurs de o săptămînă în condiții aerobice aceste culturi distrug 40% dintr-o soluție ce conține 2500 p.p.m. policlorbifenil, la 27°C.
Pe această cale se pot epura apele reziduale ce conțin policlorbifenil.

★

Se pot obține aldehide saturate cu mai mult de trei atomi de carbon, făcînd să treacă vapori de alcooli primari la 50—250°C peste un catalizator ce conține paladiu. Presiunea de lucru este cuprinsă între 0,1 și 3 atm. Catalizatorul conține 0,1—2% paladiu metalic sau o sare a sa pe un suport de silice sau alumină.

Am reținut

pentru dumneavoastră

Combaterea poluării mediului înconjurător a devenit în ultimul deceniu o acută problemă mondială ce a generat numeroase studii, cercetări și legi menite să stăvilească cauzele care duc la distrugerea actualului echilibru fizic, chimic și biologic al naturii.

În statele dezvoltate legislația apărută în ultimii ani pentru interzicerea poluării, depășește ordinul sutelor de pagini, situație în care inginerii angrenați în activitatea de proiectare și de exploatare a instalațiilor chimice în mod deosebit, precum și în alte ramuri industriale ca cea a materialelor de construcții și în cea energetică, au de făcut față unor probleme noi.

Măsurile luate în principalele țări industriale, ce vor fi expuse în mod succint în cele ce urmează, precum și recentul congres internațional ținut la Stockholm sub egida Organizației Națiunilor Unite încearcă să creeze o imagine cît mai aproape de realitate cu privire la importanța și dimensiunile acestei probleme. Pe baza unor date reale colectate, un grup de specialiști de la Institutul Tehnologic din Massachusetts, folosind un calculator electronic au ajuns la concluzia că pe calea pe care merge omenirea în prezent, fără luarea unor măsuri corespunzătoare de combaterea poluării mediului înconjurător, ea progresează spre un dezastru ecologic, care, oricît ar pare de subiectivă, ea conține totuși un sîmbure de adevăr. Din același studiu rezultă că dacă omenirea continuă să exploateze în modul actual rezervele cunoscute de materii prime, peste aproximativ un secol ele vor fi epuizate.

Adevărul însă este, se pare, puțin diferit. Semnalele de alarmă trase de diverși specialiști din domeniul ecologiei, medicinii și biologiei au creat în rîndul oamenilor de știință și în cel al specialiștilor din procesele de producție industrială o optică, care se pare că schimbă radical direcția anterioară de dezvoltare a societății în care preocupările pentru prevenirea poluării mediului înconjurător erau de proporții prea reduse în raport cu efectele dăunătoare provocate.

Există experți care apreciază că anul 1972 va rămîne în istoria societății umane un an de cotitură din punctul de vedere al conservării mediului înconjurător, atît prin măsurile cu caracter legislativ luate, cît și prin eforturile de cercetare axate pe găsirea unor măsuri eficiente pentru combaterea poluării. Creșterea cheltuielilor pentru controlul poluării de peste trei ori între 1967 și 1971 în S.U.A. și în alte țări industriale, elaborarea unor tehnologii noi pentru produsele existente ținînd seama de combaterea poluării, apariția unor întreprinderi specializate în domeniul ecologiei, elaborarea unor standarde naționale cu privire la compoziția aerului sînt cîteva acțiuni importante care nu fac decît să confirme că omenirea sesizată de semnalele de alarmă ale specialiștilor a început să ia măsuri corespunzătoare pentru prevenirea și combaterea poluării mediului înconjurător. În anul trecut în S.U.A. a luat ființă ca instituție federală Agenția de Protecție a mediului înconjurător EPA (Environmental Protection Agency) care la sfîrșitul acestui an va deține 8 000 de salariați și care se ocupă cu controlul și elaborarea legislației federale de protecția mediului înconjurător. Pînă în prezent EPA deține zece oficii regionale, la care se mai adaugă în aceeași acțiune numeroase organizații ale fiecăruia din statele care alcătuiesc S.U.A.

Conform unui plan de măsuri de lungă durată elaborat de EPA și în curs de avizare de senatul Statelor Unite industria trebuie să îmbunătățească treptat și continuu apele reziduale deversate, iar pentru deversarea acestora, în funcție de compoziție întreprinderile trebuie să plătească taxe municipalităților pe al cărui teritoriu se află. Municipalitățile din S.U.A. vor cheltui în următorii trei ani 18,35 miliarde de dolari pentru epurarea apelor reziduale, apreciindu-se că pînă în anul 1985 prin măsurile luate poluarea apelor va fi complet lichidată în S.U.A.

În ceea ce privește poluarea aerului în anul 1970, s-a elaborat un standard național care limitează concentrația maximă admisă pentru 6 noxe diferite, după cum urmează:

1. pulberi $\mu g/m^3$
   medie anuală 75
   concentrație medie la 24 ore 260
2. oxizi de sulf $\mu g/m^3$
   medie anuală 80
   concentrație maximă la 24 ore 365
3. oxid de carbon $\mu g/m^3$
   concentrație medie în 8 ore 10
   concentrație maximă orară 40
4. oxidanți fotochimici $\mu g/m^3$
   concentrație maximă orară 160
5. Hidrocarburi $\mu g/m^3$
   concentrație maximă la 3 ore 160
6. oxizi de azot $\mu g/m^3$
   medie anuală 100

La acest standard național se mai adaugă și alte standarde elaborate de EPA pentru cinci tipuri de instalații noi, precum și pentru instalațiile în care se lucrează cu următorii poluanți periculoși: azbestul, beriliul și mercurul.

În paralel mai multe state federale au elaborat legi cu privire la limitarea noxelor emise de automobile. În prezent EPA elaborează norme pentru limitarea următorilor poluanți periculoși: produse organice polinucleare, compuși ai arsenului, compuși ai cadmiului, cromului, manganului, nichelului și vanadiului, precum și pentru bifenili policloruraţi.

În anul 1973, unul din centrele de cercetare ale EPA prevede studierea efectelor și delimitarea noxelor sub formă de standarde pentru compușii cuprului, zincului, seleniului, argintului, borului, bariului, antimoniului și staniului.

În paralel se cercetează și alte probleme considerate ca mult mai complexe cum sînt: delimitarea mirosurilor, a proteinelor și a unor aeroalergenți.

În afara standardelor EPA pentru noile instalații de ciment, acid sulfuric, acid azotic, ciment, crematorii și termocentrale, în anul acesta EPA va lansa alte standarde pentru crematoriile de nămol, pentru uzinele de îngrășăminte, pentru industria siderurgică și cea a metalelor neferoase și, în special, pentru fabricarea alamei, bronzului și plumbului.

În anul acesta EPA a propus senatului S.U.A. o nouă lege cu privire la controlul substanțelor toxice pe baza căreia EPA devine împuternicită să elaboreze teste standard pentru diferite clase de compuși chimici în general și pentru anumite domenii de utilizare ale acestora, înainte ca produsele chimice noi să fie comercializate. Pe baza acestei legi toate întreprinderile vor fi obligate să comunice la EPA anual ce produse chimice vor fabrica, prelucra sau importa incluzînd cantitățile și utilizările produselor finite. Agenția pe baza acestui proiect de lege este împuternicită să oprească utilizarea sau comercializarea unor produse considerate periculoase pentru om, încălcarea hotărîrilor EPA pedepsindu-se cu amenzi foarte mari și închisoare. În domeniul limitării utilizării de insecticide, fungicide și raticide au apărut în anul acesta legislații foarte severe, pentru distrugerea unor stocuri existente apreciate ca periculoase, statul acordînd despăgubiri producătorilor.

În S.U.A., în comitetul senatorial sînt în prezent vii dispute în jurul proiectului de lege a protecției apelor oceanelor, în problema acordării dreptului de aruncare în apă a deșeurilor de pe navele militare. Oricum, dreptul de control al deșeurilor aruncate în apa marilor lacuri și în apele de coastă revine agenției EPA. De asemenea, se discută propunerea senatului de a da dreptul fiecărui stat federal de a limita în porturile sale cantitatea și calitatea deșeurilor ce pot fi aruncate în mare.

O altă propunere viu discutată în senatul american este un proiect de lege cu privire la instituirea unor taxe pentru emisia bioxidului de sulf începînd din anul 1976, pentru cantităţile de sulf emise în atmosferă peste limitele admise în standarde. Este de menţionat că o asemenea propunere privind plata unor taxe pentru emisiunile de oxizi de plumb din benzina etilată făcută în anul trecut de către guvern nu a fost aprobată de senat. EPA lucrează în prezent la stabilirea unor normative care vor înlătura, se pare, poluarea atmosferei cu oxizi de plumb din benzinele folosite de automobile.

Un alt domeniu de activitate al agenţiei EPA este cel al controlului şi limitării zgomotului. În acest domeniu EPA studiază revizuirea legii de control al zgomotului aprobată de senat în luna februarie 1972 elaborînd noi criterii şi noi norme de lucru în domeniul construcţiilor de maşini, al transportului şi al industriei electronice. Oricum se apreciază că pînă la mijlocul anului 1973 senatul nord american va aproba majoritatea legilor necesare controlului şi stăvilirii poluării mediului înconjurător.

Independent de aceste legi şi în paralel cu acestea, o serie de state federale industrializate au luat măsuri pe plan local pentru controlul şi limitarea poluării mediului înconjurător. Astfel, printre măsurile luate în statele federale figurează şi următoarele:

— combustibili cu peste 0,5% sulf nu pot fi vînduţi după 1 septembrie 1972 sau arşi după 1 septembrie 1973 în Connecticut;

— gazele de ardere nu pot avea o opacitate maximă de peste 20% la ieşirea în atmosferă pentru instalaţiile termice care debitează peste 250 mil. Btu/h cu un vîrf maxim orar de 40% care să nu dureze mai mult de trei minute, în statul Illinois. Pentru instalaţiile termice mai mici, opacitatea maximă este limitată la 30%. În acelaşi stat, cantitatea de particule solide emise în instalaţiile existente este limitată în funcţie de mărimea instalaţiei exprimate prin producţia orară de produse după cum urmează:

Producţia orară	Emisiunea maximă
kg/h	kg/h
500	1,2
25 000	16
250 000	28

Pentru instalaţiile ce se vor construi pe viitor limitele de emisiune de particule solide în atmosferă sînt şi mai stricte, şi anume pentru cele trei cazuri de mai sus sînt 0,8 kg/h, 6 kg/h şi 22 kg/h. Legea prevede limite precise în instalaţiile de recuperarea catalizatorilor, în cocserii şi în alte industrii. De asemenea, în statul Illinois sînt reglementate prin lege limitele de emisiuni admise pentru oxizii de azot, pentru oxidul de carbon şi pentru vaporii organici. În ceea ce priveşte compoziţia apelor reziduale industriale legislaţia acestui stat limitează BOD la 30 mg/l şi conţinutul în substanţe organice solide în suspensie la 37 mg/l. Pentru apele reziduale ce se descarcă în lacul Michigan şi în zona oraşului Chicago limitele celor două caracteristici sînt şi mai restrînse. De asemenea, există prescripţii pentru limitarea în apele reziduale ale compuşilor azotului, fosforului, şi a altor 19 elemente, precum şi în ceea ce priveşte *p*H-ul. Toate aceste măsuri implică importante investiţii la instalaţiile în funcţiune şi cheltuieli suplimentare pentru exploatarea lor. Astfel Compania Abbott afirmă că pentru respectarea standardului de aer trebuie să cheltuiască cu investiţii suplimentare 2,2 mil. dolari, iar cu exploatarea acestora alţi 750 000 dolari anual.

În statul Massachusetts, legislaţia pentru prevenirea poluării mediului înconjurător se afirmă a fi extrem de severă. Numai în anul 1972 în acest stat au fost emise în acest scop nu mai puţin de 79 legi pe baza cărora se afirmă că nu mai puţin de 22 întreprinderi vor trebui să înceteze activitatea de producţie datorită poluării apei.

În ceea ce priveşte conţinutul maxim admis în sulf al combustibililor lichizi noua lege apărută în 1971, prevede sub 0,5% în zona Bostonului şi 1% în restul statului faţă de 1% şi respectiv 2,2% cît prevedea legislaţia anterioară. Industria se plînge de severitatea noilor legislaţii arătînd prin campanii de presă şi plîngeri la curtea superioară de justiţie că o serie de ramuri industriale ca cea a hîrtiei şi celulozei, metalurgia, industria textilă, industria chimică şi cea a cauciucului devin necompetitive.

În statul Missouri legislaţia locală este axată în principal pe prevenirea poluării atmosferei prevăzînd penalizări importante pentru depăşirea limitelor de noxe admise. Pentru anumite oraşe, cum sînt Kansas City şi St. Louis sînt prevăzute condiţii speciale, care impun cheltuieli şi mai mari din partea întreprinderilor generatoare de noxe. Astfel numai pentru asigurarea controlului poluării la termocentralele din zona St. Louis este necesară o investiţie de 250 mil. dolari, iar la o uzină de acid sulfuric — bioxid de titan din aceeaşi zonă costul eliminării ceţii de acid sulfuric ce se răspîndeşte în prezent în atmosferă este estimat la 5 mil. dolari.

În statul New Jersey legislaţia s-a axat pe prevenirea poluării apei oceanului şi a rîurilor în special cu produse petroliere. În acest sens şi anul trecut încălcînd legea o serie de companii importante ca Hercules, Monsanto, Texaco şi altele au fost amendate.

În statul New York legislaţia locală s-a axat în principal pe limitarea răspîndirii metalelor grele şi a subproduselor cocseriilor şi a industriei cimentului. Sînt în curs de elaborare legislaţii cu privire la emisiunile produselor chimice şi a crematoriilor. Se preconizează o lege prin care industria să ceară autorizaţie de funcţionare a instalaţiilor la fiecare trei ani. În anul trecut o lege aprobată în statul New York limita conţinutul în fosfaţi ai detergenţilor de uz casnic la maximum 8,7% cu începere de la 1 ianuarie 1972 cu penalizări de pînă la 2 500 dolari pentru fiecare abatere. O altă lege autorizează Departamentul Conservării mediului înconjurător al statului New York să limiteze producţia şi consumul de combustibili pentru autovehicule în caz de necesitate.

În afara unor limite valabile pentru întregul stat în anumite zone cum sînt Niagara şi Syracuza, noxele au limite admise mai restrînse.

În Statul Ohio controlul poluării mediului înconjurător a fost complet reorganizat în anul acesta. Legislaţia elaborată prevede ca şi în alte state, regiuni prioritare cum este, de exemplu zona Cleveland la care legislaţia nouă intră în vigoare imediat pentru instalaţiile noi şi pînă în anul 1975 pentru cele existente.

În statul Pennsylvania s-a elaborat în anul acesta o lege pentru prevenirea poluării aerului care impune amenzi severe de pînă la 10 000 dolari pentru fiecare încălcare, la care se adaugă cîte 500 dolari zilnic pentru continuarea încălcării. Toate întreprinderile trebuie controlate şi autorizate cel mult o dată la trei ani, iar anual pînă la 1 iulie trebuie să înainteze un plan de măsuri pentru reducerea în continuare a noxelor, biroului de calitate a aerului şi de control al zgomotului. Planurile de măsuri neacceptate se refac şi se aplică numai cu avizul acestui birou.

În statul Texas cele mai acute probleme sînt legate de poluarea apelor. Cu concursul agenţiei EPA s-au limitat debitele zilnice de impurităţi ale principalelor societăţi: Atlantic, Du Pont, Ethyl Corp şi Shell Chemical. Pe linia combaterii poluării aerului în statul Texas sînt cele mai multe procese între întreprinderi şi administraţia de stat.

Problema combaterii poluării mediului înconjurător nu a constituit obiectul unor legislaţii speciale numai în S.U.A. Majoritatea ţărilor ce deţin o industrie dezvoltată au fost constrînse de realităţi să adopte sub o formă sau alta legislaţii corespunzătoare în funcţie de natura noxelor şi de condiţiile specifice acelor ţări, în unele cazuri legislaţia fiind mai severă decît în S.U.A. După unele studii în instalaţiile din industria chimică costul mijloacelor de control şi prevenire a poluării variază între 4 şi 10% din costul total. Experţii nord-americani sînt de părere, de exemplu, că în unele ţări vest-europene se aplică procedee de epurare biologică complicate la epurarea unor ape la care în S.U.A. se aplică procedee chimice. De asemenea, ei constată că în timp ce pentru dezinfectarea apelor, americanii preferă clorul, europenii folosesc uneori ozonul.

Deşi problema controlului şi combaterii poluării mediului înconjurător este o problemă multinaţională pînă în anul acesta, respectiv pînă la congresul de la Stockholm s-a constatat o cooperare internaţională relativ restrînsă în acest domeniu. Astfel abia recent 19 companii vest-europene de prelucrarea ţiţeiului asociate în grupul CONCAWE (Conservation of Clean Air and Water in Western Europe) au început să studieze problema unor standarde internaţionale pentru controlul şi combaterea poluării mediului înconjurător datorită noxelor industriale. În ceea ce priveşte depoluarea Rinului deşi s-a înfiinţat acum douăzeci de ani o comisie, activitatea ei este după părerea experţilor americani practic nulă.

Ţările membre ale pieţei comune intenţionează să elaboreze standarde internaţionale pentru controlul poluării aerului şi

a apei, dar rezultatele nu se întrevăd a fi obținute înainte de sfîrșitul acestui deceniu.

În rîndurile de mai jos se indică în mod succint stadiul măsurilor de control și prevenire a poluării aerului și apei în cîteva țări industrializate.

În Austria, de exemplu, activitatea de protecție a mediului înconjurător intră în competența districtelor. În anul acesta însă s-a înființat Ministerul Federal al Sănătății Publice și al Protecției Mediului înconjurător care va judeca această problemă la nivel de stat. Interesul populației din Austria a crescut în ultimii ani în domeniul combaterii poluării. Astfel sub presiunea opiniei publice autoritățile din Styria au fost obligate să prescrie 216 stipulații speciale pentru o nouă rafinărie ce urma să se construiască. Cheltuielile legate de aplicarea acestora erau atît de mari, încît proiectul a fost abandonat. Cel mai mare concern chimic austriac Nitrogen Werke afirmă că măsurile recente impuse ridică prețul de cost al produselor realizate cu 5 pînă la 10%. Întrucît eforturile pe care trebuie să le suporte industria sînt mari, guvernul federal a promis anul trecut un ajutor în valoare de 8 milioane dolari pentru amenajări, dar practic nu s-a cheltuit mai mult de jumătate din această sumă. Conform unor calcule făcute de experții autorităților de stat din Austria, cheltuielile anuale necesare combaterii poluării mediului înconjurător se cifrează la aproximativ 400 mil. dolari, majoritatea trebuind să fie acoperite de industrie. După toate estimările făcute se pare că în realitate nu se cheltuiesc însă mai mult de 200 mil. dolari atît de industrie, cît și de guvern.

În Belgia există puține instrucțiuni de stat cu privire la limitarea poluării mediului, majoritatea măsurilor luîndu-se la nivel regional. În anul 1952 s-a elaborat un cod național pentru prevenirea poluării apei și în anul 1964 unul similar pentru aer, fără însă să existe vreun standard național de calitatea aerului. Singurele legislații mai severe s-au limitat la emisiunile de bioxid de sulf. Astfel la Antwerp s-au impus ca limită maximă de emisiune o concentrație de 1700 p.p.m. cu o medie zilnică de maximum 280 $\mu g/m^3$ și o medie anuală de sub 150 $\mu g/m^3$. Este interesant de semnalat că nivelul zilnic al emisiei este în Belgia cu 40% mai redus decît în standardele nord-americane în timp ce media anuală este de două ori mai mare decît în aceleași standarde.

Pe baza unei alte legi de protecție zonală recent apărută, începînd din luna august 1973 combustibilul lichid folosit la încălzirea din orașele Bruxelles, Antwerp, Liege, Gant și Charleroi nu trebuie să conțină peste 1% sulf. Pentru industrie și termocentrale conținutul de sulf nu trebuie să depășească 1,6% pentru motorină și 4,5% pentru păcură. În viitor se preconizează limitarea sulfului la 5% pentru gudroanele arse în termocentrale. În urma acestor măsuri se apreciază că consumul de combustibil cu sub 1% sulf va spori de la 13,5% cît va reprezenta în anul 1973 la 45% în anul 1980 din consumul total de combustibil lichid, situație în care prețul combustibilului desulfurat va spori cu atît mai mult, cu cît rafinăriile belgiene nu sînt echipate cu instalații de desulfurare.

În ceea ce privește poluarea apelor aceasta variază foarte mult în Belgia de la un rîu la altul. În zona industrializată de la Antwerp evacuarea reziduurilor de hidrocarburi este limitată la 200 p.p.m. în rîurile mari, la 100 p.p.m. în rîurile mai mici și la 5 p.p.m. în anumite canale. De asemenea, sînt legiferate limitele maxime de fenol, cianuri și alți compuși toxici.

În viitor se preconizează instituirea unui control mai sever al protecției mediului înconjurător care după părerea specialiștilor din industria chimică va duce la sporirea investițiilor din acest sector. Societatea Petrofina apreciază că investițiile se vor mări cu 10—15%, iar societatea Shell apreciază că va crește cu pînă la 30%.

În Brazilia, deși aparent nu există o legislație severă pentru controlul și combaterea poluării datorită faptului că la nivelul de industrializare în care se află nu au probleme deosebite în acest domeniu, o serie de măsuri au fost totuși luate. În acest sens este de menționat, de exemplu, că în anul trecut a fost interzisă fabricarea DDT-ului și a hexaclorciclohexanului, iar cu mai mulți ani în urmă s-a luat măsura interzicerii spălării tancurilor petroliere la o distanță mai mică de șase mile de coastă. Societatea de stat Petrobras care se ocupă cu prelucrarea țițeiului cheltuiește în medie un milion de dolari anual în rafinării pentru combaterea poluării. Deși în domeniul poluării nu există legi federale, în fiecare dintre state sînt stabilite unele norme privind poluarea. Pentru deversarea de produse poluante întreprinderile plătesc statelor respective taxe în funcție de cantitatea de produse evacuate. Amenzile aplicate în cazul depășirii limitelor stabilite sînt foarte mari. Printre agenții poluanți limitați în Brazilia se află și bioxidul de sulf și zgomotul; acesta din urmă fiind limitat sub 85 dB.

În Canada responsabilitatea controlului poluării mediului înconjurător este împărțită pe trei nivele, și anume federal, provincial și municipal. Responsabilitatea federală este limitată la problemele de poluare ce pot afecta simultan mai multe provincii, precum și zona arctică. Provinciile își fixează fiecare propriile standarde, iar municipalitățile se ocupă cu problemele specifice de pe teritoriile lor. În anul 1971 problemele poluării la nivel de stat au fost preluate de Ministerul pescuitului și al pădurilor care prin reorganizare a devenit Ministerul Mediului Înconjurător. Acest minister a emis o serie de legislații privind protecția apelor și un standard național pentru aer, asemănător celui din S.U.A. Tot anul trecut, acest minister a emis primele norme privind poluarea apelor de către industria de hîrtie și celuloză, una din cele mai dezvoltate ramuri industriale ale Canadei și sînt în curs de definitivare norme similare pentru rafinării, instalații petrochimice și uzini metalurgice.

În Canada s-a restrîns sensibil consumul de DDT și de detergenți cu fosfați, dar nu s-a restricționat utilizarea tetraetilplumbului în benzină așa cum s-a procedat în S.U.A.

Majoritatea provinciilor Canadei și-au creat departamente proprii ale mediului înconjurător care au început să ia măsuri din ce în ce mai severe. Ca efect investițiile industriale au început să crească. Astfel la o nouă rafinărie construită la Edmonton din valoarea totală de investiții estimată la 200 milioane dolari costul măsurilor de control al poluării ating 13 milioane dolari. Experții din industria hîrtiei și celulozei apreciază că în următorii cinci ani se vor cheltui în acest scop peste 700 milioane dolari față de numai 150 milioane dolari cheltuiți în ultimii zece ani. Costurile controlului poluării în industria minieră și metalurgică sînt estimate pentru perioada 1971—1975 la 420 milioane dolari.

În ceea ce privește situația din Anglia, deși această țară se poate lăuda cu una din cele mai vechi legislații (în secolul XIII era interzisă arderea în Londra de cărbune mirositor din străinătate), situația mediului înconjurător continuă să fie foarte grea. În deceniul trecut pentru combaterea poluării rîurilor din Anglia guvernul a cheltuit două miliarde de dolari, iar în deceniul actual este prevăzut a se cheltui în aceleași scopuri 3,7 miliarde de dolari. Majoritatea legislației axată pe combaterea poluării apei este cuprinsă în Anglia în cinci legi apărute între anii 1937 și 1967. Prin precizări suplimentare se limitează conținutul în suspensii solide, în clor, mercur, cromați, cupru, amoniac, metanol, formiați, permanganați, precum și consumul de oxigen și *p*H-ul. Alte restricții suplimentare sînt impuse de la caz la caz de autoritățile locale. În ceea ce privește controlul poluării aerului acesta este reglementat printr-o lege mai veche, apărută în 1906, și prin două alte legi mai noi (1958 și 1968). Termocentralele nu sînt incluse în aceste legi, ele căzînd sub controlul autorităților locale, care în unele cazuri impun condiții mai severe decît cele prevăzute în legi. În acest sens se citează ca exemplu, proiectul unei instalații de cracare elaborat de grupul Shell la care pretențiile autorităților locale a determinat abandonarea acestuia.

În Londra controlul poluării atmosferei este efectuat de 100 de stații de control repartizate în întregul oraș. Din datele analizate a rezultat că conținutul în bioxid de sulf al aerului din Londra a scăzut în ultimii 11 ani cu 25% rămînînd însă la circa 0,05 p.p.m., conținut ce apare a fi în prezent cel mai ridicat din Anglia.

Măsurile de combaterea poluării scumpesc în Anglia ca și în restul lumii investițiile. Compania naționalizată British Steel Corp a cheltuit în perioada 1959—1969 72 milioane dolari pentru controlul poluării aerului, iar în 1971, pentru îmbunătățirea instalațiilor existente a cheltuit alte 4 milioane dolari. La una din instalațiile noi siderurgice în valoare de 390 milioane dolari controlul poluării costă în medie 10% din valoarea investiției. Compania British Steel afirmă că anual cheltuiește 1,8 milioane dolari pentru operarea instalațiilor de poluare.

Departamentul britanic al mediului înconjurător prevede noi restricții pentru emisia de noxe în anii care urmează. În principiu se lucrează la elaborarea unor sisteme de control

care să controleze mai eficient compoziţia apelor reziduale, precum şi la reducerea conţinutului de plumb în benzine.
În Franţa, unde densitatea populaţiei şi gradul de industrializare sînt mai reduse în comparaţie cu cele din ţările vecine, acţiunea de combatere a poluării a început mai tîrziu. Deşi prima lege în acest domeniu a apărut în anul 1917, un minister al mediului înconjurător a fost înfiinţat abia anul trecut. În această situaţie realizarea de noi instalaţii se avizează de către autorităţile locale fără să existe criterii unitare pe întregul teritoriu al ţării. În anul 1963 au apărut primele limite naţionale pentru apele reziduale ale industriei prelucrătoare, iar acum trei ani s-au emis reglementări cu privire la compoziţia apelor reziduale din industria hîrtiei şi celulozei. În prezent sînt în curs de elaborare norme corespunzătoare pentru apele reziduale din industria metalurgică şi au apărut norme guvernamentale cu privire la emisiunile de praf ale fabricilor de ciment şi cu privire la înălţimea coşurilor. În ceea ce priveşte industria chimică şi de prelucrare a ţiţeiului condiţiile de poluare sînt încă precizate de la caz la caz. În Franţa întreprinderile plătesc o taxă pentru poluarea apelor. Separat de aceasta, întreprinderile primesc din partea statului o subvenţie pentru controlul poluării care acoperă circa 50 din costul epurării apelor. În prezent se pune problema dacă sistemul aplicat la ape trebuie extins şi la controlul poluării aerului.
Ministerul mediului înconjurător din Franţa apreciază că noile măsuri de combaterea poluării vor scumpi noile investiţii cu 5—15%. Acest indice variază pe sectoare după cum urmează:

15% în industria hîrtiei şi celulozei
10% în industria aluminiului
10% în industria cimentului
8% în termocentralele cu cărbune

În R. F. a Germaniei situaţia activităţii de combaterea poluării mediului înconjurător este diferită de a celorlalte ţări vest-europene. Reportagiile dramatice apărute în ultimii ani în presă şi protestul publicului a determinat guvernul în anul trecut să ia măsuri severe pentru protecţia mediului înconjurător.
În prezent prin măsurile luate unii experţi apreciază că în R. F. a Germaniei industria chimică lucrează în multe cazuri în condiţii mult mai severe decît cea din S.U.A. Conform noii legislaţii, întrucît măsurătorile se fac din aerul atmosferic la nivelul solului, o industrie amplasată într-o zonă industrială trebuie să cheltuiască mai mult cu controlul poluării decît o industrie identică amplasată într-o zonă neindustrializată. Conform normelor în vigoare conţinutul maxim de impurităţi pe metru cub de aer sînt următoarele:

SO_2	0,75 mg
NO_x	2,0 mg
Cl	0,6 mg
H_2S	0,3 mg

Aceste limite nu pot fi atinse mai mult decît 30 de min într-o perioadă de două ore. Cantitatea de praf ce poate cade pe zi pe o suprafaţă plană nu poate fi mai mare de 0,85 mg/m^2 în centrele industriale şi de 0,42 g/m^2 în alte zone.
Aceleaşi legi limitează şi zgomotul. Limitele sînt 65 deciBeli ziua şi 50 deciBeli noaptea în zonele industriale, 60 deciBeli ziua şi 45 deciBeli noaptea în zonele mixte industriale-locuinţe şi de 50 deciBeli ziua şi 35 deciBeli noaptea în zonele de locuinţe. În afara acestor limite naţionale, pentru alţi poluanţi fiecare stat federal poate lua măsurile speciale pe care le crede de cuviinţă. În acest sens se face că statele care includ bazinul industrial al Ruhrului au fost cele mai severe.
Emisiunile de noxe în atmosferă exprimate în 1000 t la nivelul anilor 1970 şi 1980 conform studiilor efectuate de ministerul federal de interne sînt următoarele:

	SO_2	CO	NO_x	Hidrocarburi	Praf
Termocentrale şi încălziri locuinţe	3 600	—	900	100	3 200
Alte ramuri	300	—	200	900	800
Transporturi	100	8 000	900	1 000	—
Total 1970	4 000	8 000	2 000	2 000	4 000
Total 1980	4 500	8 000	4 000	3 500	2 000

Se pare că pe linia poluării apelor situaţia este şi mai grea şi guvernul intenţionează să aplice chiar din acest an o taxă în funcţie de cantitatea şi conţinutul afluenţilor. Sumele ce vor rezulta din aceste impozite vor fi atribuite construirii unor instalaţii de epurarea apelor.
Datorită faptului că în următorii 30 de ani se apreciază că consumul de apă potabilă se va dubla se pune problema că în perspectivă sporul de apă potabilă necesar să fie luat din apele de suprafaţă întrucît în prezent 65% din necesar este acoperit din surse subterane.
În anul trecut guvernul vest-german a stabilit un program de protecţia mediului înconjurător care implica cheltuieli în valoare de 9 miliarde de dolari între anii 1971 şi 1975.
Industria chimică din R. F. a Germaniei cheltuieşte sume importante pentru controlul poluării mediului înconjurător, aşa cum rezultă din tabela de mai jos în care valorile sînt exprimate în mil dolari.

	1960—1964	1965—1969	1970—1974
Investiţii	129,50	269,75	427,27
Cheltuieli de operare	137,78	329,25	664,55
Cheltuieli cu modificarea tehnologiilor de fabricaţie datorită controlului poluării	47,75	112,50	109,09
Cercetări	7,25	23,00	32,10
Taxe şi contribuţii	12,50	27,50	39,80
Total cheltuieli	334,75	756,75	1 272,72
Cheltuieli medii anuale	67,00	151,25	254,55

Aşa cum rezultă din totalul de mai sus în perioada 1965—1969 cheltuielile medii anuale cu controlul poluării în industria chimică au crescut aproape de două ori şi jumătate în raport cu cele din perioada anterioară. Această valoare reprezintă în medie 1,5% din valoarea producţiei.
Dacă legislaţia vest germană a reuşit să determine construirea, în ultimii ani, de industrii din ce în ce mai curate, problema instalaţiilor vechi rămîne o problemă deschisă întrucît multe întreprinderi vechi devin atît de nerentabile printr-o echipare corespunzătoare pe linia controlului poluării, încît este mai avantajos să fie dezafectate. Un exemplu ilustrativ din acest punct de vedere este cazul uzinelor BASF de la Ludwigshafen care descarcă în Rin 90% din cantitatea totală de efluenţi fără nici un tratament. Abia recent şi-a construit un pilot pentru epurarea apelor reziduale şi speră că în anul 1975 va pune în funcţiune o instalaţie de capacitate corespunzătoare pentru epurare, costul acesteia fiind estimat la 53 milioane dolari.
Pînă în prezent BASF a reuşit să respecte condiţiile standard pentru aer cheltuind 30 milioane dolari anual şi studiază problema depozitării reziduurilor solide pe o insulă de pe Rin, reziduuri ce ajung la 500 000 t anual.
Pe de altă parte, concernul Bayer de la Leverkusen, în colaborare cu autorităţile locale a construit un uriaş complex de epurare a reziduurilor lichide şi solide. Costul acestei instalaţii este de 64,5 mil dolari din care concernul Bayer a suportat 44 mil dolari.
Instalaţia cuprinde o staţie de epurare a apelor cu o capacitate de prelucrare de 120 000 m^3 ape reziduale zilnic, un crematoriu cu o capacitate de incinerare de 100 t/zi şi un teren special amenajat pentru a depozita circa 500 000 m^3/an deşeuri solide sau viscoase. Pentru a crea spaţiul necesar acestor instalaţii s-au modificat gurile de vărsare a două rîuri construindu-se noi poduri şi diguri.
Efluentul ce rezultă de la grupul Bayer are un *p*H între 1 şi 2, fapt pentru care este mai întîi neutralizat cu var, şi apoi amestecat cu apele reziduale menajere. Amestecul este pompat într-un decantor apoi în două bazine de aerare echipate cu dispozitive de amestecare de suprafaţă, şi apoi într-un bazin de decantare final din care se scurg în rîu. Întregul ciclu durează 36 de ore. Crematoriul, cu un debit de 100 t/zi a fost pus în funcţiune în anul 1967 şi a costat 5,5 mil dolari. Cheltuielile anuale de operare ating 600 000 dolari. Utilajul cheie a crematoriului este un cuptor rotativ care funcţionează la temperatura de 1 200°C. Deşeurile solide ale uzinelor Bayer sînt reduse la 5% din volumul iniţial în circa 30 de min. Gazele rezultate sînt spălate prin scrubere şi apoi trecute prin filtre electrice înainte de a fi evacuate în atmosferă.
Cenuşa de la crematoriu împreună cu 250—300 t/zi nămol uscat de la instalaţia de epurare sînt depuse pe un teren special amenajat pentru a nu permite infiltraţii în apele subterane. După părerea specialiştilor nord-americani în controlul poluării mediului înconjurător Italia constituie cel mai bun

exemplu de țară industrială care nu are preocupări în acest domeniu. Datorită poluării mării, a fost interzis scăldatul pe plajele de pe coasta mării Mediterane în lunile de vară în apropierea Romei și a Genovei. Lacurile italiene din nord sînt în prezent considerate moarte din punct de vedere biologic, iar poluarea aerului în regiunile Milano—Torino—Genova este foarte puternică.

Această situație se datorește în cea mai mare parte lipsei unei legislații categorice care să oblige întreprinderile să ia măsuri eficace pentru controlul poluării. Singurul domeniu în care s-au făcut progrese îl constituie crematoriile municipale. Cel mai mare din cele peste 100 de crematorii existente este cel recent construit la Milano care prelucrează 600 t deșeuri/zi, folosind căldura de ardere pentru generarea de electricitate. Gazele de ardere sînt trecute prin filtre electrice înainte de a fi evacuate în atmosferă. Cheltuielile de operare anuale ale acestui crematoriu, scăzînd valoarea energiei electrice debitate ating 192 000 dolari, la care dacă se adaugă cheltuielile de amortizare de 384 000 dolari anual, se ajunge la un cont anual total de 576 000 dolari, ceea ce înseamnă un cost de 4,80 dolari pe tonă de deșeuri.

Grupul ENI a construit recent la rafinăria ANIC de lîngă Milano care prelucrează 5 mil t țiței anual o stație de epurare a apelor reziduale care nu permite evacuarea apelor cu un conținut în hidrocarburi mai ridicat de 2 p.p.m. Această limită a fost impusă grupului ENI de către autoritățile bavareze cu prilejul construirii unei rafinării la Ingoldstadt, iar instalația de lîngă Milano este o copie a acesteia. Instalația constă dintr-un separator gravitațional de hidrocarburi, un bazin de floculare chimică, un separator de spumă și o stație de epurare biologică. După ce trece prin această stație apele reziduale sînt filtrate. Nămolurile rezultate sînt apoi incinerate.

Spre deosebire de Italia, în Japonia poluarea a devenit o problemă de stat acum trei ani în urma unei largi campanii de presă și televiziune dusă de-a lungul mai multor ani. Această campanie a fost determinată de o serie de intoxicări în masă întîmplate în ultimii ani care s-au soldat cu procese răsunătoare. Astfel în anul 1967 nouă bolnavi de astmă au dat în judecată uzini aparținînd grupurilor Mitsubishi, Monsanto și Shell amplasate pe insula Monshu întrucît noxele degajate au generat îmbolnăvirea lor. În anul 1969, 41 de persoane de pe aceeași insulă au solicitat despăgubiri în valoare de 2 mil dolari pentru intoxicarea cu mercur provenit de la o instalație de formaldehidă. În anul trecut grupul Mitsui Mining a plătit 156 500 dolari unor victime intoxicate cu cadmiu. Tot în anul trecut grupul Showa, considerat al treilea ca mărime în industria chimică a despăgubit 77 de persoane cu 800 000 dolari care au consumat pește intoxicat cu mercur.

Aceste exemple ilustrează cît de dramatică este situația poluării mediului înconjurător în Japonia, măsurile luate pînă acum dovedindu-se a fi ineficiente.

Ministerul Sănătății din Japonia deține în prezent 213 stațiuni pentru controlul calității aerului. În anul fiscal 1969 (1.03.1969 — 1.03.1970) 82 de stațiuni au comunicat depășirea conținutului în noxe a aerului. În orașele aglomerate situația aerului se află de la un an la altul tot mai grea cu toate măsurile luate. Astfel, în tabela de mai jos se indică în p.p.m. principalele noxe în atmosfera din Tokio și Osaka în perioada 1967—1969.

		1967	1968	1969
Tokio	SO_2	0,074	0,080	0,085
	NO_x	—	0,095	0,088
Osaka	SO_2	0,091	0,082	0,095
	NO_x	—	0,080	0,082

Situația rîurilor este mai grea datorită cantităților mereu în creștere de efluenți toxici. Acumularea unor mari cantități de nămoluri toxice în apropierea coastelor a dus la distrugerea parțială a vieții marine în unele regiuni.

În aceste condiții industria japoneză este pusă în fața unui complex și poate chiar a unui uriaș plan de combatere a poluării (tabela 1).

Un standard național intrat în vigoare în anul 1969 limitează conținutul mediu anual în bioxid de sulf la maximum 5 p.p.m. Un alt standard a delimitat impuritățile apelor din rîuri, interzicînd prezența cianurilor și a mercurului, limitînd conținutul în cadmiu, plumb, crom și arsen și stabilind *p*H-ul între 6,5 și 8,5, conținutul în suspensii solide 50 μg/l și conținutul în oxigen dizolvat la minimum 2 mg/l.

Grupul Mitsubishi care se consideră că ocupă locul doi în ceea ce privește construcțiile navale, a devenit în ultimul timp cel mai mare constructor de utilaje pentru combaterea poluării mediului înconjurător. Unele utilaje, și anume cele folosite la sedimentare sau incinerare sînt realizate după tehnologia proprie a companiei, în timp ce altele le construiește după licențe străine în special din S.U.A. și R. F. a Germaniei.

Sumitomo un alt grup care se ocupă cu utilajele de control al poluării lucrează cu companii franceze și engleze furnizînd instalații complete și tehnologii specifice pentru controlul poluării.

Cercetările japoneze în domeniul poluării aerului s-au axat în principal pe controlul bioxidului de sulf în atmosferă. În acest sens în Japonia s-au elaborat nu mai puțin de șapte procedee de eliminare a bioxidului de sulf din gazele reziduale.

O a doua problemă ce a constituit o preocupare importantă este cea de desulfurare a hidrocarburilor lichide. În anul 1973 în Japonia vor funcționa nu mai puțin de 24 instalații de desulfurare bazate pe tehnologii străine: U.O.P., Chevron, Gulf și Esso.

Industriașii japonezi afirmă că în prezent, în medie, pentru controlul poluării se cheltuiește circa 10% din valoarea investiției. În anul acesta pentru cercetări în domeniul poluării se cheltuiesc 1,8 mil dolari.

În Mexic, în anul trecut s-a elaborat o lege severă în ceea ce privește controlul poluării atît în mediul urban, cît și în

Tabela 1

CHELTUIELILE EFECTUATE DE INDUSTRIE ÎN PERIOADA 1970—1975 EXPRIMATE ÎN MILIOANE DOLARI PE RAMURI INDUSTRIALE

	1970		1971		1972		1973		1974		1975	
	Aer	Apă	Aer	Apă	Aer	Apă	Aer	Apă	Aer	Apă	Aer	Apă
Industria alimentară	—	19,1	—	20,4	—	21,7	—	23,1	—	24,6	—	26,2
Industria hîrtiei și celulozei	13,1	28,2	14,4	30,6	15,6	33,2	17,0	36,1	18,4	39,1	20,0	42,5
Industria cocsochimică și rafinării	146,9	6,1	163,2	6,8	181,6	7,6	202,0	8,4	224,5	9,4	249,8	10,4
Industria chimică și textilă	46,9	34,0	52,4	37,9	57,8	41,8	64,1	46,4	70,9	51,4	78,8	57,1
Industria ceramică și materiale de construcții	19,4	—	21,4	—	23,6	—	26,0	—	28,6	—	31,6	—
Industria siderurgică	84,1	16,0	13,6	17,8	104,4	19,9	115,8	22,1	129,1	24,6	143,6	27,4
Industria metale neferoase	21,2	2,1	24,4	2,4	28,7	2,8	33,7	3,3	39,6	3,9	47,6	4,6
Industria constructoare de mașini	68,2	18,1	78,3	20,8	89,9	23,9	103,2	27,4	118,5	31,5	136,1	36,2
Industria energiei electrice	236,6	4,8	310,2	6,3	374,7	7,6	497,8	10,2	506,5	10,3	373,5	7,6
Alte industrii	9,7	12,4	11,2	14,3	12,5	15,9	14,2	18,0	16,0	20,3	18,0	23,0
Total	645,9	140,8	769,1	157,4	888,7	177,1	1073,7	195	1152,2	215,2	1098,1	234,9

ndustrie. În elaborarea legislațiilor și în echiparea industriei Mexicul primește asistența tehnică de la EPA (S.U.A.) și preia multe procedee de combaterea poluării de la firmele specializate din S.U.A.

În Olanda, situația controlului poluării este diferită de cea din majoritatea țărilor descrise mai sus datorită pe deoparte faptului că această țară are cea mai mare densitate de locuitori pe km^2, precum și datorită situației că cele trei fluvii care străbat Olanda, și anume Rinul, Meusa și Schelde vin poluate. După analize recente apa Rinului conține 300 mg/l cloruri, 77 mg/l sulfați și 6 mg/l BOD. Ea conține de asemenea fosfați, nitrați, fenoli și metale grele.

Poluarea aerului se pune foarte acut în zona Rotterdam Europoort unde densitatea populației este foarte mare și funcționează peste 50 de rafinării și uzine chimice. În anumite perioade ale anului, lipsite de vînt, conținutul de agenți poluanți din aer depășește în această regiune de peste 5 ori normalul, adică limita maximă admisă.

Aceste situații au determinat parlamentul olandez să voteze o lege nouă în anul 1969 menită să stăvilească poluarea apei. Costul epurărilor necesare impuse de această lege sînt estimate la 750 pînă la 900 mil dolari, sumă ce echivalează cu 2% din venitul național al Olandei pe o perioadă de 5 ani. Prin noua lege nu toate substanțele cunoscute ca toxice sînt interzise. Cu toate acestea o serie de produse ca mercurul, plumbul, cadmiul și DDT-ul sînt sub controlul legii. Sub același control se interzice scurgerea în Marea Nordului a oricăror agenți cancerigeni, nedegradabili sau încet degradabili, precum și compușii cadmiului și mercurului.

În Olanda s-a elaborat și o lege pentru controlul poluării aerului care va intra în vigoare în anul 1974, care prevede amenzi severe pentru emisiunile de noxe.

În apropierea Rotterdamului în zona cu cea mai poluată atmosferă din Olanda se prevede instalarea unui computer care urmează să preia datele de la 250 de stațiuni și să le prelucreze automat. Fiecare din aceste stațiuni urmează să fie echipată cu un anaiizor automat de bioxid de sulf pus la punct de către Philips care titrează SO_2 cu brom într-o celulă în care se măsoară rezistivitatea electrică a soluției titrate. O astfel de celulă trebuie alimentată cu reactivi o dată la trei luni.

Grupul industrial DSM a investit 750 000 dolari pentru constituirea unei instalații de epurarea apelor la care costurile de operare ating două milioane de dolari anual. Și, însfîrșit, ultima țară analizată, Suedia este apreciată de experți ca una din țările în care controlul poluării este cel mai bine organizat și ca nivel operativ și ca nivel de cercetare.

Astfel guvernul Suediei a interzis utilizarea DDT-ului, a -2-4-D-ului și a 2,4,5-T-ului și a limitat manipularea și evacuarea befenililor policlorurați. Este în curs de interzicere plumbul din benzine, iar în păcura arsă la Stockholm și Gothenburg sulful este limitat la 1%.

De altfel prima instalație vest-europeană de desulfurarea combustibililor s-a construit la Gothenburg.

★ ★ ★

Guvernul indian a aprobat extinderea Combinatului de îngrășăminte complexe NPK de la Trombay, utilizînd amoniac din import. Celelalte instalații similare folosesc amoniac fabricat în țară din produse nafta. Capacitatea de producție va crește de la 700 t/zi la 2200 t/zi.

Investițiile totale sînt apreciate la 600 mil Rs.

La sfîrșitul anului 1973 producția de îngrășăminte cu azot a Indiei va fi de 2,5 mil. t N față de un necesar de 3,2 mil., iar cea de îngrășăminte fosfatice de 900 000 t/an P_2O_5 față de un necesar de 1,4 mil. t.

★

În Cehoslovacia la Bratislava se construiește o instalație pentru granularea îngrășămintelor complexe cu o capacitate anuală de 300 000 t. Aceasta urmează să fie gata în 1974.

Proiectarea și ingineria este realizată de firma Kaltenbach, care este și contractantul principal.

Instalația va lucra după procedeul Thuring, granularea realizîndu-se într-un cuptor rotativ.

Ca materii prime se vor folosi: amoniac, azotat de amoniu soluție, uree și superfosfat. Nu au fost publicate date în legătură cu sortimentele ce urmează a se realiza.

★

După experimentări în instalația proprie de la Orrington, Societatea Sobin din S.U.A., oferă un procedeu de recuperare a mercurului în fabricile de electroliză.

Instalația de la Orrington, cu o capacitate de 65 000 t/an intrată în funcțiune în 1967, folosește celule tip De Nora ce au o zestre de mercur de 100 t. Pierderile de mercur în efluenții lichizi, au fost în 1970 de 1,1 kg/zi și au scăzut ulterior la 0,115 kg/zi.

Folosirea în acest scop a sistemului de recuperare bazat pe precipitarea ca sulfură, a fost abandonat ca nesatisfăcător și înlocuit cu sistemul ce întrebuințează ca agent reducător hidrura de bor. Aceasta reduce mercurul dizolvat în efluenți gazoși, permițînd recuperarea și reciclarea lui în proces. Datele obținute în acest nou sistem aplicat instalației industriale din februarie acest an, arată un randament de recuperare de 99,5%. Cheltuielile necesare recuperării a unui kg de mercur sînt de circa. 2,2 dolari. În ceea ce privește pierderile de mercur în hidrogenul — produs secundar, acestea au fost inițial de 0,680 kg/zi. După investigarea mai multor metode de reducere a acestor pierderi, ca: diverse tipuri de spălătoare, utilizarea cărbunelui activ, a fost adoptată și este în curs de aplicare industrială sistemul Puro-Siv de reținere pe site moleculare. În acest caz pierderile de mercur în hidrogen nu vor depăși 0,0227 kg/zi.

În felul acesta s-a ajuns a se atinge următoarele valori: pierderi de mercur în efluenții lichizi 0,75 g/t Cl_2 iar în hidrogen 0,15 g/t Cl_2.

★

Lîngă Hanford — California, a fost inițiată fabricarea fosfatului de potasiu de calitate îngrășămînt, după un procedeu pus la punct în 1970 de Societatea Pennzoil în colaborare cu Golding Fertilizers. Noul produs prezintă o toxicitate minimă față de plante și sol ceea ce îi permite încorporarea în imediata vecinătate a acestora.

El are de asemenea, o concentrație maximă în substanță activă 90—95%, față de 45—65% cît au îngrășămintele solide obișnuite. Fosfatul de potasiu poate fi folosit la obținerea îngrășămintelor lichide limpezi de tipul 0—20—20 și 0—25—20.

Investițiile se realizează în doi ani. Instalația este astfel concepută încît poate fabrica atît produsul solid, cît și diverse tipuri lichide. Primul sortiment solid fabricat va fi 9—48—16 fără clor, precum și 0—48—31, 5—45—29, iar sortimentul lichid de bază 0—25—20.

★

În Anglia în cadrul Complexului de la Castner-Kellver, Societatea I.C.I. construiește o nouă instalație pentru fabricarea parafinelor clorurate, comercializate sub denumirea de Cereclor.

Acestea se folosesc ca plastifianți pentru PVC sau ca aditivi pentru o serie de lubrifianți.

O fabrică similară aparținînd aceleiași firme este în funcțiune la Hillhouse.

★

Montedison construiește la Bussi-Pescara în Italia o fabrică de apă oxigenată cu o capacitate anuală de 18 000 t. În cadrul aceluiași complex, instalația de perborat de sodiu urmează să se extindă de la 12 000 t/an la 30 000 t/an.

★

Combinatul de îngrășăminte complexe de la Estarreya — Portugalia urmează să-și dubleze capacitatea de producție actuală de 120 000 t/an nitrocalcar și 160 000 t/an îngrășăminte compuse.

Darea în funcțiune a noilor unități urmează să aibe loc în anul 1974. În acest sens a fost semnat un acord de colaborare cu firma ENSA care răspunde de inginerie și construcție.

Atît instalația de acid azotic de 110 000 t/an cît și cea de azotat de calciu și de îngrășăminte compuse, vor lucra după procedeele ICI.

Aceasta este cea de a doua fabrică de nitrocalcar ce aplică procedeul I.C.I.. Prima este în funcțiune în Grecia la Ptolemias.

★

În Republica Populară Democrată Coreeană se montează în colaborare cu firma

japoneză Mitsui Toatsu o fabrică de amoniac cu o capacitate de 600 t/zi şi alta de uree de 1200 t/zi. Investiţiile sînt apreciate la 20,0 bilioane yeni.

★

În Olanda în cadrul marelui combinat petrochimic de la Antwerp a intrat în funcţiune instalaţia de toluen din dizocianat (TDI) cu o capacitate anuală de 30 000 t. Aceasta a fost proiectată şi realizată de firma Bayer, după un procedeu propriu.
Tot aici, pînă în 1973, urmează a fi gata şi o fabrică de difenil metan diizocianat (MDI) de 24 000 t/an.
Materiile prime pentru ambele fabrici sînt clorul obţinut într-o instalaţie de electroliză a acidului clorhidric cu o capacitate anuală de 50 000 T. Acesta este folosit la obţinerea fosgenului care la rîndul său reacţionează cu diamina pentru a da dizocianat. În acest proces de condensare, rezultă acid clorhidric care se separă şi recirculă la instalaţia de electroliză.
Ambele fabrici urmează — într-un viitor apropiat — să-şi dubleze capacitatea.

★

În S.U.A. la Texas-City, Societatea Monsanto construieşte una din cele mai mari fabrici de stiren monomer, cu o capacitate anuală de 590 000 t.
Constructorul principal este Lummus care asigură ingineria şi darea în funcţiune.
Cererea de monostiren se apreciază că va creşte în 1972 cu peste 9 procente.

★

Pentru a reduce poluarea Mării Baltice, Societatea finlandeză Neste Oy instalează două unităţi pentru tratarea efluenţilor.
Una va fi montată în cadrul rafinăriei de la Porvoo pentru a prelucra 600 m^3/h, iar alta la Naantale unde se evacuează 265 m^3/h.
Ambele, vor fi date în funcţiune în 1973 şi se realizează cu ajutorul tehnic al firmei Lurgi.

★

Acidul tereftalic continuă să înlocuiască dimetiltereftalatul în producţia de fibre poliesterice şi ambele s-au produs în cantităţi din ce în ce mai mari în ultima decadă.
Cantitatea de fibre fabricate din acid tereftalic pur (PTA) este cu 20% mai mare decît cea din dimetiltereftalat (DMT). La aceasta au contribuit mai mulţi factori şi anume:
— produsul secundar rezultat la poliesterificarea directă este apa şi nu metanolul. De aici uşurinţa în rezolvarea apelor reziduale.
— cantitatea de etilen glicol necesară obţinerii poliesterului este mult mai mică 1—1,3 moli per mol în loc de 1,8 — ceea ce duce la economii de investiţii.
— timpul de reacţie mult mai mic.
— cantitatea de catalizator mult mai mică.

★

În Franţa, instalaţia de etilenă de la Carling cu o capacitate de 200 000 t/an urmează să-şi dubleze capacitatea şi să ajungă la 400 000 t/an. Societatea Lummus asigură ingineria şi punerea în funcţiune. Darea în funcţiune va avea loc în 1974.

★

În Republica Federală a Germaniei la Greven se construeşte o fabrică de detergenţi ce urmează să intre în funcţiune în anul 1974. Ingineria, proiectarea şi montarea noii fabrici este asigurată de Copee-Rust.

★

În Uniunea Sovietică la Moghilev urmează să se construiască o instalaţie de dimetiltereftalat cu o capacitate anuală de 54 000 t. ce va lucra după procedeul Katzschmann de oxidare cu aer.
Fabrica se va realiza în colaborare cu firma vest-germană Krupp, valoarea contractului fiind de 60 mil. D M. Investiţiile totale sînt evaluate la 80 mil. DM.
Darea în funcţiune va avea loc la jumătatea anului 1975.

În cadrul combinatului de la Moghilev mai este în funcţiune din 1971 o instalaţie tot de 54 000 t/an ce lucrează după procedeul Witten. Aceasta se va extinde la 65 000 t/an.
În U.R.S.S. industria de fibre sintetice se bazează în exclusivitate pe dimetiltereftalat.

★

În Sudul Franţei la Fos-sur-Mer, rafinăria de petrol dată în funcţiune în 1965, urmează să se extindă pînă în 1973, de la 3 mil. t/an la 8 mil. t/an petrol.
Aici este în construcţie o unitate de distilare atmosferică de 5 mil. t/an, una de reformare catalitică de 495000 t/an şi o instalaţie pentru recuperarea sulfului de 16000 t/an.

★

În Portugalia la Sines se construieşte un mare complex chimic în care se vor investi peste 1400 mil. dolari.
Aici se va monta o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de 215000 t/an ce va prelucra piritele din regiunea Alentejo. Este prevăzut de asemenea să se recupereze cuprul, plumbul, zincul şi alte metale existente în pirite. Peste 100000 t/an acid sulfuric se va utiliza pentru noua unitate de îngrăşăminte complexe NPK cu o capacitate anuală de 225000 t, ce va lucra după procedeul TVA. Sorturile principale ce urmează a se fabrica sînt: 18—36—0, 20—20—0, 15—15—15 şi 17—17—17.
Alte produse prevăzute a se fabrica anual în cadrul acestui complex, sînt:
24000 t sulfat de sodiu, 33000 t acid clorhidric, 1040 t sulfură de carbon, 25000 t fosfat dicalcic furajer, 12000 t sulfat de aluminiu şi 10000 t oxid de zinc.

★

În Japonia la Sijima lîngă portul Akita a intrat în funcţiune în acest an o topitorie de zinc cu o capacitate de 84000 t pe an zinc de înaltă puritate şi o fabrică de acid sulfuric de 135000 t ce foloseşte gazele reziduale de la calcinarea concentratelor. Recuperarea zincului ajunge pînă la 95,8%.

★

În Olanda la Tessenderloo, Societatea DSM a dat în producţie o instalaţie pentru fabricarea anuală a 200000 t clorură de vinil monomer.
Construită de Badger N V, fabrica aplică procedeul Goodrich de oxiclorurare.
Clorura de vinil monomer este transportată prin conducte în cadrul complexului de la Limburg unde este polimerizată şi prelucrată în continuare.

★

În Belgia la Ghent urmează să intre în funcţiune la jumătatea anului 1973 o instalaţie de metilamină, cu o capacitate anuală de 18000 t. În felul acesta Societatea UCB căreia îi aparţine fabrica, îşi măreşte capacitatea la 30000 t/an metilamină şi 25000 t/an derivaţi, fiind unul din marii producători europeni.

★

În Tasmania, în apropiere de Bell Bay, urmează să se construiască o mare fabrică pentru obţinerea siliciului, care va utiliza ca materie primă bioxidul de siliciu din depozitele din împrejurimi.
Aceasta se va realiza în colaborare cu Societatea engleză Comalco, investiţiile fiind evaluate la 7 mil. lire sterline.
Produsul finit se va folosi la obţinerea aliajelor cu aluminiu, în cadrul fabricii de electroliză existentă în aceeaşi localitate.

★

În Japonia, în prefectura Yamaguchi, a fost terminată de curînd de către Ube Ind. construcţia unei fabrici care va produce 50 t/lună catecol.
Fabrica va lucra după un procedeu nou despre care se afirmă că este primul de acest fel.
Vechea instalaţie bazată pe procedeul de carbonizare la temperatură joasă, aparţinînd aceleiaşi societăţi, urmează să fie demolată.
Produsul finit, în majoritate se va exporta.
Societatea Mitsubishi a pus la punct de asemenea sinteza catecolului, o instalaţie de 150 t/an urmînd să intre în funcţiune în acest an.

■ ■ ■

• DOCUMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ CATALIZĂ

Adsorbţia amestecurilor binare de gaze pe suprafeţe solide; posibilităţile de determinare a parametrilor echilibrului amestecurilor pe baza echilibrelor individuale ale gazelor individuale respective. Se trec în revistă principalele metode pentru determinarea parametrilor echilibrelor de adsorbţie a amestecurilor de gaze pe baza parametrilor echilibrelor gazelor individuale.
Din punctul de vedere al diferitelor modele de isoterme de adsorbţie, studiul datelor adsorbţiei amestecurilor are doar un caracter descriptiv. Se discută în special metoda termodinamică Myers-Prausnitz şi aplicabilitatea şi la adsorbanţi microporoşi. Altă latură este determinarea factorilor de separare cu ajutorul parametrilor de adsorbţie a gazelor individuale, în special prin utilizarea căldurilor de adsorbţie, respectiv a parametrilor de adsorbţie gaz — cromatografică. Toate metodele enumerate sînt limitate prin aplicarea lor doar la stări de echilibru. Pentru stările de neechilibru, cu rol important la adsorbţia amestecurilor, şi în special pentru metodele industriale de separare prin adsorbţie, se dau puţine date, acest domeniu fiind deosebit de interesant pentru viitor. Lucrarea are 52 de referinţe bibliografice.

Bülow, M., Grossmann, A. şi Schirmer, W., Chem., **12**, nr. 5, mai 1972, p. 161–169.

Calculul echilibrelor în cazul purificării statice a soluţiilor cu schimbători de ioni. I. Formarea unui compus greu disociabil. Pentru purificarea avansată a soluţiilor care conţin electroliţi de tipul A X, se pot utiliza cu rezultate bune schimbătorii de ioni. Au fost deduse teoretic ecuaţiile pe baza cărora se poate calcula cantitatea de schimbători de ioni necesară pentru îndepărtarea din soluţie a unei anumite impurităţi, pînă la un grad de puritate dorit. Verificarea experimentală a datelor teoretice s-a făcut cu ajutorul unor soluţii model de CH_3COONa şi NaCl, pe cationit acid puternic Dowex-50 X 6 şi pe anionit puternic bazic Dowex-1 X 8. S-a obţinut o bună concordanţă între datele teoretice şi cele experimentale.

Bogatirev, V. L., Izv. Akad. Nauk., S.S.S.R., Ser. Him., nr. 4, apr. 1972, p. 807–811.

INGINERIE CHIMICĂ

Ecuaţii simplificate pentru calculul vitezei de desorbţie într-o coloană de fluidizare. A fost elaborată o nouă metodă experimentală pentru calculul vitezei de desorbţie a apei (umidităţii, în cazul proceselor de uscare) de pe particulele de material pulverulent aflate într-un strat fluidizat. Au fost deduse ecuaţiile simplificate, care descriu cu suficientă precizie desfăşurarea procesului de uscare în strat fluidizat. Metoda propusă este foarte indicată pentru modelarea şi optimizarea uscătoarelor industriale cu strat fluidizat. Datele experimentale necesare pot fi obţinute prin măsurători relativ simple, obţinute direct în unităţile productive.

Moncman, E., Chem. Prům., **22** (47), nr. 5, mai 1972, p. 213–219.

Proiectarea construcţiilor din oţel în industria chimică. În articol se prezintă principalele probleme legate de proiectarea construcţiilor din oţel din industria chimică, arătîndu-se avantajele pe care le oferă acestea, atît în construcţia clădirilor, cît şi cea a utilajelor tehnologice. Se analizează o serie de aspecte legate de proiectare şi unele probleme de coroziune, întreţinere şi montaj, specifice pentru atmosfera corozivă din industria chimică.

Kutalek, M. şi Vesely, V., Technika Chemii, Praha, nr. **48**, 1972 p. 17–19.

Calculul puterii consumate de un agitator cu turbină în cazul agitării unor lichide pseudoplastice. În proiectarea utilajelor pentru agitare, un caz deosebit de complex îl prezintă agitarea lichidelor pseudoplastice (materiale macromoleculare sintetice, latexuri etc.), cu o comportare la curgere neconformă cu legea lui Newton. A fost dedusă o ecuaţie criterială pentru calculul puterii agitatoarelor în lichide foarte vîscoase şi se prezintă o serie de date experimentale, care au confirmat aplicabilitatea ecuaţiei propuse de autori.

Rieger, F. şi Novak, V., Technika Chemii, Praha, **48**, 1972, p. 1–7.

Fracţionarea fină a izoprenului. Pe lîngă diferitele procedee de sinteză, obţinerea izoprenului din fracţiunile de la benzinele brute de cracare a dobîndit o importanţă tehnică deosebită. Dar, din cauza punctelor de fierbere foarte apropiate, cum şi a formării de azeotropi ale componentelor din fracţiunile de benzine de cracare, izolarea izoprenului numai prin rectificare nu este posibilă, cu atît mai mult cu cît cerinţele referitoare la gradul de puritate a izoprenului pentru polimerizarea stereospecifică în vederea obţinerii *cis*-poliizoprenului sînt foarte mari.
Pentru dimensionarea unei coloane de distilare industrială pentru fracţionarea fină a izoprenului obţinut din fracţiunile de benzină brută de cracare, aplicîndu-se o combinare de diferite procedee de separare-extracţie, distilare extractivă şi rectificare, au fost efectuate diferite teste de distilare, pe o coloană pe scară industrială. Profilele de concentraţie a componentelor au fost verificate cu un calculator electronic, rezultatele obţinute fiind în bună concordanţă.

Scherb, H., Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 11, iun. 1972, p. 704–707.

Controlul reactorului de dehidroclorurare a dicloretanului. Metoda dehidroclorurării dicloretanului ocupă un loc din ce în ce mai însemnat printre celelalte metode de obţinere a clorurii de vinil.
Reacţia se desfăşoară la 500—550°C sau la temperaturi mai scăzute în cazul folosirii de iniţiatori.
În acest din urmă caz este necesar să se aleagă condiţiile optime de desfăşurare a procesului şi să se menţină automat regimul tehnologic dat.
În lucrare se prezintă optimizarea acestui proces privind alegerea unui astfel de regim de dehidroclorurare în condiţiile căruia, la un grad final dat de transformare a dicloretanului şi cantitate totală de iniţiator, se atinge productivitatea maximă. S-a studiat repartiţia parametrilor determinanţi ai regimului termic al aparatului. Se prezintă: modificarea caracteristicilor de lucru în lungul reactorului la o repartiţie optimă a încărcării termice; schema reglării automate a regimului termic al reactorului; schema structurală a sistemului de reglare; caracteristicile de frecvenţă ale reactorului; procesele tranzitorii din sistemul de reglare.

Lerner, A. S., Romm, R. F., Kuzneţov, L. P. şi Musina, T. M., Him. Promişl., nr. 5, mai 1972, p. 377–382.

Utilizarea tehnicii izotopilor la cercetarea fenomenelor de transport de masă şi a problemelor de tehnica reacţiei. Metodele utilizînd izotopi radioactivi pot avea o largă aplicare la raţionalizarea cercetărilor de inginerie. Pe exemplul aparatelor pentru studiul transferului de masă şi al reactoarelor se prezintă diferite posibilităţi de utilizare, un domeniu deosebit de interesant fiind cel al diverselor moduri de determinare a timpului de staţionare. Prin marcarea cu izotopi se pot de asemenea obţine parametrii tehnici importanţi asupra gradului de amestecare a unei faze, respectiv asupra fenomenelor de transport de masă în sisteme eterogene, în cercetări hidrodinamice, de exemplu asupra coloanelor, la determinarea suprafeţelor interfazice şi la cercetarea schimbului de masă. Amestecuri izotopice pot constitui sisteme-test ideale pentru rezolvarea anumitor probleme de transfer de masă; pentru acest caz se discută pe larg posibilităţile tehnice.

Richter, M., Chem. Tech. (Berlin), **24**, nr. 5, mai 1972, p. 270–273.

Obţinerea acizilor graşi puri într-un rectificator de tip nou „Konvapor" în domeniul de presiune între 1 şi 10^{-2} Torr. Se prezintă condiţiile optime pentru separare prin distilare a acizilor carboxilici normali saturaţi şi nesaturaţi. Pe baza lor, s-a elaborat un rectificator de mare randament, cu un consum minim de energie şi consum de materiale atît pentru aparat cît şi pentru construcţii şi armături. Spre deosebire de coloanele uzuale, în care talerele practice unitare sînt aranjate unele peste altele, în „Konvapor" treptele de separare sînt aşezate unele lîngă altele, într-un mod economic. Elementele de rectificare fiind scurte, pierderile de presiune pe ansamblul aparatului sînt reduse. Posibilităţile constructive permit evaporări, respectiv condensări suplimentare. În comparaţie cu o coloană clasică de circa

17 m, cu diametru de 1,4 m, şi care produce 175—300 kg/h, un „Konvapor" are un diametru de 1,8 m la o înălţime de 2 m.

Druba, K. H., Löttel, G., Gutwasser, H. şi Fischer, G., Chem. Tech. (Berlin), **24**, nr. 5, mai 1972, p. 284—286.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Viteza de creştere a cristalelor în sistemul Bi-Sb. Una dintre principalele cauze care nu permit realizarea unor viteze mari de creştere a cristalelor semiconductoare o constituie suprarăcirea prin difuziune a topiturilor în apropierea frontului de cristalizare. Pe baza datelor teoretice privind teoria suprarăcirii prin difuziune a topiturilor, s-au calculat curbele care indică variaţiile vitezelor de creştere în condiţii de echilibru a cristalelor de Bi-Sb, la diferite temperaturi. Compararea datelor teoretice cu cele experimentale a confirmat exactitatea curbelor teoretice şi, în consecinţă, şi aplicabilitatea practică a teoriei elaborate privitor la viteza de creştere a cristalelor semiconductoare din topituri.

Nikitina, G. V. şi Romanenko, V. N., Neorg. Materiali, **8**, nr. 5, mai 1972, p. 812—814.

Proprietăţile magnetice ale materialelor pe bază de TiO-MgO. S-a cercetat susceptibilitatea magnetică a materialelor pe bază de TiO-MnO în intervalul temperaturilor cuprinse între 100 şi 1000°K. Drept materii prime pentru obţinerea brichetelor de TiO-MnO s-au utilizat TiO, obţinut prin topire în arc, şi $MnCO_3$ pur, amestecate în diferite cantităţi. Probele cu un conţinut mărit de TiO manifestau proprietăţi feromagnetice; în cele cu conţinut crescut de MnO avea loc o scădere a paramagnetismului.

Aivazov, M. I., Gurov, S. V. şi Sarkisian, A. G., Neorg. Materiali, **8**, nr. 5, mai 1972, p. 853—857.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sistemul 2Li, 2Na, Ca, Ba//2F. În decursul ultimilor ani au căpătat o deosebită importanţă sistemele formate din fluorurile elementelor alcaline şi alcalino-pământoase, datorită utilizării lor lărgite în industria chimică şi în tehnologia metalelor uşoare şi neferoase, în special pentru băile electrochimice de obţinere şi rafinare a metalelor, precum şi sub formă de fluxuri. Au fost trasate diagramele de echilibru ale diferitelor sisteme formate de LiF, NaF, CaF_2, BaF_2, $LiF \cdot BaF_2$, pe baza cărora s-au putut preciza domeniile cele mai indicate pentru procese tehnologice.

Vereşceaghina, V. I., Gontar, K. V. şi Zolotareva, L. V., J. Neorg. Him., **17**, nr. 5, mai 1972, p. 1465—1468.

Domeniile de metastabilitate a unor soluţii. Au fost stabilite domeniile de metastabilitate şi s-au precizat valorile constantelor de germinare în domeniul temperaturilor cuprinse între 30 şi 60°C pentru următoarele soluţii: KCl, KBr, KI, NH_4Cl, KNO_2, KNO_3, $NaNO_2$, $NaNO_3$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, H_3BO_3, $(NH_4)_2CO$, K_2SO_4 tereftalat de potasiu, NaBr, NaI, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, Na_2CO_3, Na_2CrO_4, Na_2HPO_4, $FeSO_4$, $CuSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, $Na_2B_4O_7$ acid citric, $K[Au(CN)_2]$, $(NH_4)_2S_2O_3$.

Nývlt, J. şi Wurzelowa, J., Chem. Prum., **22** (**47**), nr. 5, mai 1972, p. 222—224.

Metoda de laborator pentru obţinerea clorurii de staniu anhidre. Spre deosebire de clorura stanică, $SnCl_4$, care se poate obţine destul de uşor prin sinteză directă din elemente, obţinerea clorurii stanoase anhidre, $SnCl_2$, este destul de dificilă. Autorii au elaborat un nou procedeu, bazat pe barbotarea unui curent de clor prin staniu metalic topit, la temperaturi în jur de 600°C, într-un vas din cuarţ. Procesul are loc conform reacţiilor: 1) $Sn + Cl_2 = SnCl_2$; 2) $SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$; 3) $SnCl_4 + Sn = 2\ SnCl_2$. Se dă schema instalaţiei de laborator, de o construcţie simplă şi uşor de executat.

Drobot, N. F., Dergacev, A. N. şi Evdokimov, V. I., J. Neorg. Him., **17**, nr. 5, mai 1972, p. 1199—1202.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Determinarea consumului de combustibil în procesul de reducere catalitică a oxizilor de azot în producţia acidului azotic. Una dintre măsurile tehnologice moderne aplicate în fabricile de acid azotic din Cehoslovacia constă în valorificarea oxizilor de azot din gazele reacţionate pe calea reducerii lor catalitice. Deoarece consumul teoretic de combustibil, necesar pentru reacţia catalitică, este dificil de stabilit, autorii au propus o nouă metodă de calcul, bazată pe determinarea conţinuturilor de oxigen şi oxizi de azot în gaze şi pe debitul gazelor de reacţie. Au fost construite nomograme cu ajutorul cărora se poate determina rapid consumul de combustibil necesar pentru reacţia de reducere catalitică.

Jaros, S., Chem. Prum., **22** (**47**), nr. 5, mai 1972, p. 227—230.

Efectul variaţiilor de temperatură asupra formei şi purităţii cristalelor de acid ortofosforic semihidrat. S-a stabilit experimental că variaţiile temperaturii de cristalizare în cazul producerii acidului ortofosforic semihidrat, pot influenţa în mod substanţial atît forma, cît şi puritatea produsului finit. Au fost determinate următoarele condiţii optime pentru obţinerea unor cristale cu caracteristici superioare: variaţii ciclice ale temperaturii între limitele de 3,5°C, în jurul curbei care indică temperatura optimă de cristalizare; frecvenţa ciclurilor de variaţie a regimului termic 3,7 cicluri pe oră. Pe lîngă obţinerea unor cristale uşor filtrabile, acestea prezentau o puritate ridicată.

Skrivánek, Y. şi Zacek, S., Chem. Prum., **22** (**47**), nr. 5, mai 1972, p. 225—227.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţiile catalitice ale fenilclorsilanilor cu metilclorsilanii. S-au cercetat reacţiile dintre difenildiclorsilan şi trifenilclorsilan cu metiltriclorsilanul, în prezenţa catalizatorilor $LiAlH_4$ şi $LiH + AlCl_3$. La temperatură de 250°C, randamentele reacţiilor sînt de 60—90%, după 1—4 ore avînd loc formarea unui amestec complex de produse de reacţie, cu un conţinut ridicat de metilfenilclorsilani complecşi. În condiţiile de lucru cercetate, trifenilclorsilanul reacţionează întotdeauna în sensul substituirii grupei fenilice, iar metiltriclorsilanul — a atomului clor. În cazul difenildiclorsilanului, în general, este substituită de asemenea, grupa fenilică; este posibilă şi substituţia atomului de clor, dar într-o măsură redusă.

Penski, V. N., Golubţov, S. A. şi Andrianov, K. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 4, apr. 1972, p. 876—880.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Sinteza schimbătorilor de ioni cu grupe imido-acetice. Prin reacţia copolimerizatelor stirenului clorometilat-divinilbenzen cu hexametilentatramină în cloroform şi descompunerea produsului de reacţie se obţin schimbători de ioni polivinilbenzilaminici. O calitate superioară şi o capacitate de schimb crescută se obţine aminînd după reacţia cu hexametilentetramină — grupele clormetil nereacţionate cu amoniac. Prin aceasta a doua aminare, capacitatea de schimb creşte pînă la valori apropiate de cea teoretică. Prin reacţia schimbătorului poliaminic astfel obţinut cu acid monocloracetic la $pH = 9—10$ se obţin schimbători de ioni de tip chelon cu capacitate de schimb 5,0—5,4 mval Cu^{2+}, g schimbător uscat, cu aplicaţii în separarea ionilor metalelor grele în soluţii de metale alcaline şi alcalino-pământoase, cu capacitate, în acest caz, de 1,5 val/l.

Dabrung, E., Wolf, F. şi Reuter, H., Chem. **12**, nr. 5, mai 1972, p. 183—184.

MEDICAMENTE

Penbutolol (Hoe 893 d), un nou β-simpatolitic foarte activ şi cu lungă durată de acţiune. Ariloxipropanoli substituiţi bazic au utilizare terapeutică crescîndă ca blocanzi β-receptori. Dintre ciclopentilfenoxipropanoli substituiţi bazic, sulfatul formei dextrogire a 1-terţ-butilamino-3-(2-ciclopentilfenoxi)-propan-2-olului s-a dovedit deosebit de interesant în privinţa acţiunii sale β-simpatolitice. Compusul poate fi sintetizat din reacţia între 2-ciclopentilfenol cu epiclorhidrină, cînd — în condiţii de mediu alcalin — rezultă un epoxid, iar — în condiţii de mediu acid — o clorhidrină. Ambii compuşi reacţionează cu terţ-butilamină, cu formare de 1-terţ-butilamino-2-(2-ciclopentilfenoxi)-propan-2-01.

Sînt prezentate unele proprietăţi fizice ale compusului sintetizat, precum şi comportarea lui farmacologică.

Härkfelder, G., Lessenich, H. şi Schmitt, K., Arzneim. Forsch. (Drug Res.), **22**, nr. 5, mai 1972, p. 930—932.

ANTIDĂUNĂTORI

Sinteza 1,1-diclor-2-2-bis (p-etilfenil) etanil, un produs biodegradabil şi cu toxicitate redusă pentru animale cu sînge cald.
În lucrare se descrie sinteza Pentanului marcat ^{14}C, precum şi a derivaţilor săi: 1-clor-2,2-bis (p-etilfenil)etilenei, acidul bis (p-etilfenil) acetic şi 4,4'-dictilbenzofenonei. Aceste substanţe au fost caracterizate prin captură de electroni, cromatografie de gaz, spectre în infraroşu, spectre de rezonanţă magnetică nucleară şi spectre de masă.
Halladay, S. H., Cahil, W. P. şi Ware, G. W., J. Agr. Food Chem., **20**, nr. 3, mart. 1972, p. 541—542.

CHIMIE ANALITICĂ

Controlul proceselor; alegerea unui analizor de oxigen. În numeroase fabricaţii, măsurarea oxigenului în amestecuri gazoase, uneori la concentraţii foarte mici, este esenţială. Se pot cita oxidarea controlată a hidrocarburilor, polimerizările, procese metalurgice speciale, arderi etc. Este descrisă gama largă de aparate astăzi disponibilă pentru determinarea concentraţiei de oxigen.
Analizoarele paramagnetice folosesc paramagnetismul oxigenului, care variind invers cu temperatura absorbită, permite, prin combinarea unui gradient de cîmp magnetic cu un gradient termic, inducerea şi menţinerea curgerii unui gaz paramagnetic într-un sistem închis. Acest principiu stă la baza analizoarelor firmelor Leeds şi Northrup, Electronic Instruments Ltd, VEB Junkalor Dessau etc. Tot pe paramagnetismul oxigenului, dar folosind cuplul dintr-un fir de cuarţ ce susţine un clopot de sticlă, echilibrat în absenţa oxigenului printr-un cîmp magnetic care se modifică în prezenţa oxigenului proporţional cu concentraţia acestuia, stă la baza aparatelor Beckman RIIC Ltd şi Taylor Servomex Ltd. La nivele mai scăzute de oxigen, pînă la 0,5 p.p.m. găsesc aplicare aparatele bazate pe fenomenul Hersch, folosind o celulă galvanică cu un catod de argint şi anod de cadmiu în electrolit de hidroxid de potasiu (aparate Mark I, II Hersch, Anacon etc.) Celule cu oxid de zirconiu permit măsurarea concentraţiei de oxigen în medii cu temperatura pînă la 843°C. (Kent Instruments Ltd, Westinghouse etc.).
Se mai prezintă diverse tipuri de aparate pentru măsurarea oxigenului dizolvat în apă, ape reziduale, medii de sinteză a antibioticelor etc.
Mc Donald, D. P., Chem. Proc. Engng. **53**, nr. 5, mai 1972, p. 38—40.

Identificarea a trei contaminanţi neutri în 2,4-D de fabricaţie. Recent au fost analizate, pe cale de cromatografie gaz-lichid, extractele neutre ale unor probe de 2, 4, 5-T (acid 2, 4, 5-triclorfenoxiacetic) şi 2,4-D(acid 2,4-diclorfenoxiacetic) cu puritate de producţie. Rezultatele au indicat prezenţa unor contaminanţi neutri, iar în cazul 2,4-D-ului, extractele a trei din aceste impurităţi au durata de reţinere foarte apropiată celei a 2,3,7,8-tetraclor de benzo-*p*-dioxinei.
În lucrare se descrie izolarea şi caracterizarea celei mai importante din aceste trei impurităţi şi încercările de identificare a celorlalte două. Structura impurităţii principale din 2,4-D de fabricaţie a fost dedusă din date chimice şi spectroscopice şi confirmată prin analiză. Celelalte două impurităţi încercate de a fi identificate, prin spectroscopie gaz-lichid, par să fie izomeri cu contaminantul principal. Concentraţiile lor sînt de ordinul 1, 10, şi 30 p.p.m.
Huston, B. L., J. Agr. Food Chem., **20**, nr. 3, mart. 1972, p. 724—727.

Determinarea prin cromatografie de gaz a produselor de deshidratare a metilfenilcarbinolului la stiren. În procesul de obţinere a oxidului de propenă şi stirenului simultan prin deshidratarea metilfenilcarbinolului, care se formează împreună cu oxidul de propenă la epoxidarea propenei cu hidroperoxid de etilbenzen, catalizatul, alături de principalul produs de reacţie—stirenul,—conţine metilfenilcarbinol nereacţionat, precum şi ca produse secundare etilbenzen şi acetofenonă.
Concentraţia în catalizat a acestor produse este cuprinsă între sutimi de procent şi zeci de procente.
În scopul unei precizii cît mai mari a determinării s-a folosit pentru determinarea etilbenzenului un detector cu ionizare în flacără, iar pentru ceilalţi compuşi, un catarometru.
S-a lucrat pe un cromatograf LHM-7 A modificat în aşa mod încît să permită lucrul simultan al detectorului cu ionizare în flacără, precum şi a catarometrului.
Se descriu condiţiile de lucru şi se prezintă cromatogramele masei de reacţie obţinute atît la folosirea catarometrului cît şi a detectorului cu ionizare în flacără, precum şi rezultatele analizei componentelor dintr-un amestec sintetic prelucrate statistic.
Vaisberg, F. I., Mirzaianov, V. S. şi Evzerihin, E. I., Him. Promişl., nr. 5, mai 1972, p. 360—361.

Analiza alchil-fenolilor polinucleair prin cromatografie de gaz. Alchil-fenolii polinucleari sînt antioxidanţi eficienţi ai grăsimilor, polimerilor şi ai altor compuşi organici.
Unul din cei mai cunoscuţi antioxidanţi trisfenolic este 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terţ-butil-4-oxibenzil)benzen-, denumit Ionox-330 — Shell — sau AO-40 — U.R.S.S.
În scopul controlului operativ al procesului de obţinere şi a calităţii produsului s-a experimentat o metodă cromatografică de gaz cu programarea temperaturii, metodă folosită şi la analizarea amestecurilor de reacţie rezultate la sinteza: 1,1,3tri-(2-metil-4-terţ-butil-4-oxifenil)butanului, 1,2,4,5-tetrametil-1,4-bis(3,5-di-terţ-butil-4-oxibenzil) benzenului, 4,4'-metilen-bis (2-terţ-butil-6-metilbenzil) fenolului etc.
Experimentările au fost efectuate pe cromatografele Ţvet-3 şi LHM-8 MD (model 5). Se dau condiţiile de lucru, cromatogramele produselor AO-40 şi Ionox-330 şi se prezintă avantajele utilizării celui de al doilea tip de cromatograf.
Stîskin, E. L., Gurvici, I. A. şi Kumok, S. T., Him. Promişl., nr. 5, mai 1972, p. 359—360.

DIVERSE

Membrane schimbătoare de ioni ca diafragme pentru electrosinteze. Într-o serie de procedee electrolitice au fost introduse membrane schimbătoare de ioni, în vederea îmbunătăţirii unor procedee mai vechi sau pentru introducerea unor procese noi.
În lucrare sînt arătate principiile care stau la baza aplicării membranelor schimbătoare de ioni la electrosinteze, insistîndu-se asupra proprietăţilor electrochimice ale acestora: selectivitate, electroosmoză, conductibilitate termică. Procesele de transport prin membrane sînt explicate în lumina termodinamicii proceselor ireversibile. În continuare este indicată sinteza membranelor schimbătoare de ioni, în special a celor rezistente la coroziune. Se face şi o scurtă trecere în revistă a aplicaţiilor membranelor în electrosinteze şi celule de combustie.
Lucrarea are 134 de referinţe bibliografice.
Kaden, H., Z. Chemie, **12**, nr. 4, apr. 1972, p. 121—128.

Normarea materialelor plastice în privinţa comportării lor la sorbţia medicamentelor în soluţie apoasă. Deşi termoplastele sînt utilizate ca materiale filtrante şi de recipiente pentru soluţii apoase de medicamente, şi ca atare prezintă proprietăţi de sorbţie mai mult sau mai puţin accentuate, pînă în prezent nu există încă o metodă de testare care să permită normarea şi evaluarea comparativă a comportării la sorbţie a diferitelor plaste faţă de medicamente în soluţii apoase.
În lucrare este descrisă o metodă de normare care, cu ajutorul unor indicatori, ca, de exemplu, *p*-nitrofenol şi clorura de 3,6-diamino-10-metil-acridiniu, permite determinarea capacităţii de sorbţie de către termoplaste a unor medicamente în soluţii apoase, şi deci clasificarea pe acest criteriu a materialelor.
Ullmann, E. şi Sommer, F., Pharm. Ind., **34**, nr. 5, mai 1972, p. 351—352.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere: Calea Plevnei nr. 139, cont 640.301—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133 — 135, Bucureşti

Index 4 4304

UZINA ŐTVŐZETGYÁR

ZAGYVARÓNA

REPUBLICA POPULARĂ UNGARĂ

REZULTATE OBȚINUTE ÎN INDUSTRIA SILICIULUI ȘI A FEROSILICIULUI

În Ungaria, producția de feroaliaje a fost organizată într-o singură unitate, și anume în uzina Otvözetgyár din Zagyvaróna. Primele cantități de feroaliaje au fost produse aici în anul 1939 în cuptoare cu o putere de 3 750 kVA. În acea perioadă uzina furniza aliaje de 45 și 75%. Mai tîrziu, în perioada de după războiul mondial, uzina s-a dezvoltat în mod considerabil atît sub aspectul capacităților de producție, cît și cel al lărgirii gamei de produse. Profilul de producție a cuprins obținerea electrotermică a ferosiliciului, silicomanganului, feromanganului, silicozirconului, a aliajului de calciu-siliciu de 15 și 25%, precum și prelucrarea diferitelor deșeuri și zguri. În afara produselor electronice au fost incluse în fabricație procese metalotermice, cum sînt: obținerea ferowolframului, ferovanadiului, ferotitanului, feromolibdenului și feroniobosantalului, alături de cea a aliajelor complexe și a dezoxidanților. Cu toate că uzina nu dispune de o capacitate suficientă pentru a acoperi întreg necesarul țării, ea constituie o bază importantă de asigurare a materiilor prime necesare sectorului metalurgic al țării, atît în ceea ce privește materialele uzuale, cît și cele speciale. Pe lîngă aceasta, periodic, produsele uzinei — în special ferosiliciul și siliciul metalic 75 și 90% — sînt furnizate la export. Aceasta se datorește faptului că în domeniul produselor pe bază de siliciu a avut loc în ultimii ani o deplasare a interesului spre siliciul metalic. Este de amintit în acest sens că în S.U.A. consumul de siliciu s-a ridicat în 1963 la 0,95 kg siliciu raportat la o tonă de oțel, din care 0,55 kg pentru oțelurile carbon și 0,4 kg pentru oțeluri aliate.

Scurtă privire asupra domeniilor de utilizare și a obținerii aliajelor de siliciu

După cum se cunoaște principalul domeniu de utilizare a ferosiliciului este sectorul siderurgic, iar al siliciului metalic — sectorul de metalurgie neferoasă.

În industria oțelului ferosiliciului îi revine un dublu rol: el servește pe de o parte ca dezoxidant, atît în procesele de dezoxidare de difuziune, cît și în cele de dezoxidare prin precipitare, iar apoi, pe de altă parte, ca adaos de aliere.

Procesul de dezoxidare cu siliciu poate fi redat prin ecuația:

$$[Si] + 2\ [O] = SiO_2,$$

a cărei constantă de echilibru este:

$$K_{Si} = \frac{A_{SiO_2}}{A_{Si} \cdot A_{2O}}$$

Diagrama de echilibru arată că, în funcție de cantitatea de siliciu folosit, din reacție pot rezulta silicați de fier în stare topită, silice în stare solidă și, uneori, cînd temperatura este mai ridicată, silice în stare topită.

Proporția de siliciu ce se adaugă la diferitele tipuri de oțel variază în felul următor:

Oțeluri necalmate	0—0,05%
Oțeluri semicalmate	circa 0,1%
Oțeluri calmate	0,1—0,54%

Oțelurile cu un conținut mai mare de 0,5% siliciu se încadrează în seria de oțeluri aliate. Siliciul face parte din grupa elementelor de aliere care limitează formarea freonului γ, contribuind la creșterea capacității de călire, a durității și a limitei de curgere, în contul tenacității. Un conținut de siliciu de 1,3—2% mărește alungirea și conferă o bună rezistență la șoc. În cantități mai mari el se adaugă la oțelurile aliate pentru fabricarea tolelor de transformator, asigurînd o permeabilitate ridicată și reducînd pierderile prin histerezis. În aceste oțeluri conținutul de silice poate ajunge pînă la 5%. Oțelurile aliate cu siliciu se folosesc și la fabricarea foilor de arcuri; ele conțin de obicei pînă la 2 % siliciu. Siliciul joacă un rol important și în elaborarea fontelor, proces în care favorizează formarea feritei și asigură raportul dorit de Si: C, influențînd favorabil proprietățile chimice și mecanice ale fontei. Fontele antiacide conțin circa 4—6% siliciu. Conform datelor statistice, în industria fontei din S.U.A. s-au consumat în anul 1963 circa 4,6 kg siliciu (sub formă de ferosiliciu) la 1 tonă produse de turnătorie, cu alte cuvinte, consumul de ferosiliciu din industria fontei a fost de circa 5 ori mai mare decît cel din industria oțelului. În ultimii ani siliciului îi revine — alături de alte elemente de aliere cum sînt: Ca, Al, Mg, Ba, și pămînturile rare — un rol important ca adaos de modificare în elaborarea fontelor silicioase.

Siliciul metalic își găsește principalul domeniu de utilizare în industria aluminiului, unde se folosește la fabricarea diferitelor piese turnate. El constituie de asemenea un element deosebit de important în obținerea aliajelor de aluminiu-magneziu.

Ca urmare a marii sale afinități față de oxigen, siliciul se folosește în obținerea aliajelor pe cale metaloceramică sau pe cale electrotermică, de exemplu, la fabricarea feromolibdenului, ferowolframului, ferotitanului etc. În stare de înaltă puritate, siliciul servește ca material semiconductor.

Unele aspecte teoretice ale obținerii aliajelor de siliciu și principalele reacții ale procesului

Deși procesul de obținere a aliajelor de siliciu, respectiv, procesul de reducere a oxidului de siliciu cu ajutorul carbonului pare foarte simplu și procedeul are o tradiție de peste un secol, mecanismul de reacție nu a început să fie cunoscut, parțial, decît de curînd. Un șir de experiențe și o serie de deducții teoretice demonstrează complexitatea proceselor ce au loc. Un număr mare de cercetători au studiat compoziția și originea materialelor din creuzet și din jurul acestuia, prin probe luate în cursul procesului și după răcirea bruscă a cuptorului. Din cercetările efectuate pînă acum rezultă că în jurul craterului de la vîrful electrodului se instaurează o zonă relativ îngustă de înaltă temperatură, în care se desfășoară reacția dintre silice și carbura de siliciu, cu formare de SiO și CO în stare gazoasă. În exteriorul zonei de înaltă temperatură se desfășoară reacția dintre SiO gazos și carbonul solid, cu formare de SiC; SiO neconsumat se descompune și se depune sub forma unui strat dens, brun, constituit din picături de SiO și Si. Pe măsura creșterii craterului acest depozit se desprinde în picături mari, vîscoase de Si și SiO_2. Depozitul împiedică coborîrea amestecului de șarjă și difuziunea gazelor în zona de reacție.

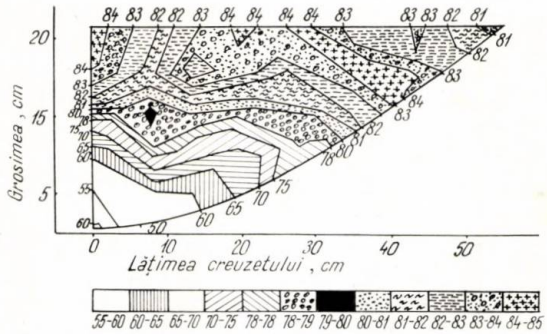


Fig. 1. Diagrama de distribuție în Fe—Si 75%.

Din cele expuse rezultă că pereții craterului din jurul electrodului sînt formați din granule sticloase de SiC, presărate cu SiO_2.

În jurul acestui strat se depun particule de cocs nereacționate și o masă bună, amorfă, constituită din SiO_2 și Si, provenită din descompunerea SiO.

Potrivit autorului norvegian A. Schei, procesul cel mai important, care generează SiC, poate fi redat prin reacția:

$$SiO + 2\ C \rightarrow SiC + CO$$

SiC formată reacționează cu cuarțul aflat în zona cea mai fierbinte, conform reacției:

$$3\ SiO_2 + 2\ SiC \rightarrow Si + 4\ SiO + 2\ CO$$

O parte din SiO intră în reacția menționată anterior, iar așa numita masă brună rezultă din reacția:

$$2\ SiO_2\ g \rightleftarrows SiO_2 + Si$$

Această masă brună se depune sub forma unui strat mucilaginos la o distanță oarecare de electrod, împiedicînd pătrunderea uniformă a amestecului în creuzet. Prin ridicarea temperaturii reacția poate fi deplasată însă spre stînga, iar SiO format reintră în reacție. În prezența fierului reacțiile se desfășoară diferit:

$$SiO + C + \times Fe \rightarrow Fe \times Si + CO$$

$$SiO + SiC + 2 \times Fe \rightarrow 2\ Fe \times Si + CO$$

Activitatea siliciului scade în prezența fierului, reacția se deplasează și mai mult, consumîndu-se o cantitate sporită de SiO, ceea ce reduce pierderile de Si. Astfel, așa cum arată și experiența, procesul de formare a siliciului este cu atît mai favorizat, cu cît aliajul urmărit este mai sărac în siliciu.

Sub aspect economic este deosebit de importantă determinarea corectă a cantității și calității agentului de reducere, deoarece, în cazul unui exces față de necesarul teoretic, se formează carbură de siliciu, iar în cazul unei lipse față de necesarul teoretic se favorizează formarea oxidului de siliciu. În cazul în care totuși apare o asemenea situație este necesară o reechilibrare a procesului, folosind un amestec de corecție corespunzător.

Progresele realizate de industria indigenă de siliciu a R.P.U.

Pentru producția de aliaje de siliciu servesc cuptoare deschise. Caracteristica programului de producție a cuptoarelor uzinei este faptul că ele servesc periodic la fabricarea ferosiliciului și siliciului metalic (15, 45, 75, 95 și 98%). Astfel, un singur cuptor poate furniza, chiar în cadrul unei singure luni, mai multe feluri de produse, în funcție de necesar, de conjunctura pieții și de baza de materii prime. Este de la sine înțeles că aceasta implică modificări de tehnologie, începînd de la faza de pregătire a șarjei, adică dozarea componentelor în cuptor, trecînd prin regimul de funcționare a cuptorului și pînă la faza de turnare. Se înțelege, de asemenea, că în alegerea și pregătirea materiilor prime și auxiliare pentru fiecare aliaj în parte să se țină cont de economicitatea maximă a tehnologiilor. În general, uzina lucrează cu următoarele amestecuri de șarjă:

Denumirea materialului	Ferosiliciul			Siliciul metalic
	45%	75%	90%	
Cuartit	300	300	300	300
Cocs	150—160	150—160	80	—
Mangal	—	—	80	100
Cocs de petrol	—	—	—	40—50
Șpan de fier	150—160	25—30	5—6	—

Una din caracteristicile exploatării uzinei este necesitatea reducerii consumului de energie electrică în perioadele de vîrf. Durata și gradul de reducere variază în funcție de anotimp și reprezintă în general circa 50% din consumul normal.

Desigur că acest lucru influențează la rîndul său parametrii de producție ai uzinei, consumurile specifice de materiale și energie, și, deci, eficiența fabricației. Această influență se resimte mai puțin la produsele cu un conținut mai scăzut de siliciu, în cazul cărora fierul prezent în cantități mari facilitează desfășurarea proceselor chimice, asigură permeabilitatea șarjei față de gaze, reduce stabilitatea carburii de siliciu și permite astfel să se evite obturarea creuzetului. În procesele de obținere a siliciului metalic pot apare însă probleme mai grave datorită deranjamentelor în funcționare și a dificultăților întîmpinate la turnare. Toate acestea impun o foarte riguroasă programare a cuptoarelor. Cuptoarele pentru producția aliajelor sînt alimentate de la transformatoare de 7 500 kVA; ele sînt căptușite cu blocuri de grafit și dotate cu electrozi avînd un diametru de 700 mm.

În ultimii ani, uzina a realizat însemnate progrese în ceea ce privește dezvoltarea tehnologiei, modernizarea instalațiilor, extinderea sortimentului de produse, ca și în lucrările de cercetare și experimentare. Aceste realizări nu se referă numai la producția siliciului metalic și a ferosiliciului, ci la întreaga gamă de produse, dar articolul de față se va limita numai la realizările din sectorul aliajelor de siliciu.

Una din cele mai importante realizări ale acestui sector este dezvoltarea lui, respectiv, creșterea capacității cuptoarelor. Cuptoarele folosite pînă de curînd au fost similare, sub aspectul capacității, cu cele realizate încă în anul 1939, fiind echipate cu transformatoare de 3 750 kVA. Analizînd parametrii acestor cuptoare în lumina celor mai recente concepții și a parametrilor cuptoarelor de performanță, s-a constatat că ele funcționează cu mult sub capacitatea posibilă. Așa, de exemplu, la dimensiunile date, puterea specifică a cuptorului a fost de numai 3,79 kVA/dm³, iar sarcina pe electrod de 3,63 A/cm³ (valori cu mult sub cele cu care se lucrează în prezent). Ca urmare, s-a luat hotărîrea de a înlocui transformatoarele de capacitate mai mare, fără modificări esențiale în construcția cuptoarelor, cu excepția racordurilor electrice. Au fost adoptate transformatoare de 7 500 kVA. Totodată au fost înlocuiți electrozii de 600 și 650 mm cu electrozi de

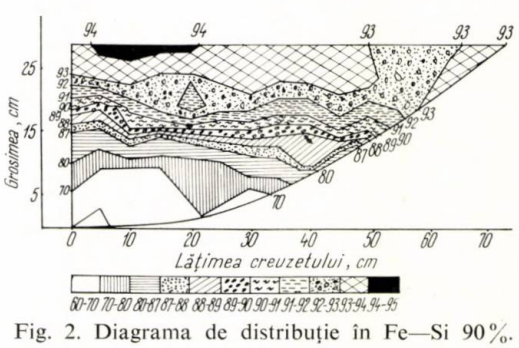


Fig. 2. Diagrama de distribuție în Fe—Si 90%.

700 mm, ceea ce a atras după sine necesitatea schimbării cilindrilor de suport, a sistemului de răcire a consolelor și a întăririi rețelei pe partea de curent secundar. Construcția propriu-zisă a cuptorului a rămas neschimbată.

În acest fel s-a reușit să se realizeze o putere specifică de 7,56 kVA/dm^3 și o sarcină pe electrod de 6,83 A/cm^2, concretizată printr-o creștere a producției cuptorului cu 30—50% și o reducere a consumurilor specifice de materiale cu 10—20%. Concomitent s-au redus și celelalte cheltuieli specifice. Creșterea capacității a atras după sine schimbări de tehnologie în pregătirea amestecului de șarjă, în manipularea cuptoarelor și în tehnologia de descărcare. Însemnate progrese au fost realizate și la sistemele de manevrare a electrozilor. Vechile sisteme de reglare nu prezentau o funcționare corespunzătoare; subansamblele și piesele componente erau uzate și foarte greu de procurat. Ca atare, specialiștii uzinei au elaborat și realizat o instalație modernă. Noul sistem de reglare funcționează cu diode de siliciu, organul de execuție fiind un motor de curent continuu cu excitație mixtă. În scopul asigurării unei siguranțe mai mari în exploatare, acest motor a fost cuplat pe un ax comun cu un motor de curent alternativ, care, în caz de avarie în sistemul de curent continuu, asigură manevrele la electrozi.

Importante modificări au fost realizate și în domeniul tehnologiei de descărcare a cuptoarelor. În locul turnării în creuzet a fost adoptată tehnologia de turnare în cochilii de fontă. Acest lucru a condus la efecte economice considerabile, concomitent cu o îmbunătățire a calității produselor. Procedeul vechi, prezenta marele dezavantaj că, din cauza răcirii lente, permitea apariția fenomenelor de segregare, manifestate printr-o calitate neomogenă în interiorul aceleiași șarje. Se impunea deci găsirea unei metode care să evite pe de o parte apariția fenomenelor de segregare și de generare a rebuturilor, iar pe de altă parte munca fizică grea și vătămătoare. Rezolvarea s-a găsit în adaptarea sistemului de turnare în cochilii din fontă. Ca urmare a creșterii vitezei de răcire, au fost înlăturate, practic, total fenomenele de segregare, iar calitatea materialului s-a îmbunătățit sensibil. Diferențele între conținuturile de siliciu din probele luate în diferite puncte ale șarjei turnate se cifrează acum la maximum 1%, eliminîndu-se, practic, integral rebuturile. Totodată, prin eliminarea necesității transportului creuzetului, se evită o muncă fizică grea, generatoare de accidente. Odată cu adoptarea turnării direct în cochilii a fost rezolvată și mecanizarea evacuării materialului din cochilii. În decursul anilor din urmă au fost continuate experimentările de laborator și uzinale în legătură cu modernizarea operației de pregătire a amestecului și de aplicare industrială a metodei de șarjare în brichete, atît la fabricarea ferosiliciului de 45%, cît și a celui de 75%.

Tehnologia tradițională prevedea dozarea și amestecul în cuptor a unor materiale de granulație mare cu greutăți specifice foarte diferite. Diferențele dintre densitățile și dimensiunile particulelor îngreunau omogenizarea amestecului, ceea ce făcea ca în cuptor să apară zone îmbogățite și, respectiv, însă, răcite în componentă de reducere. Ca urmare a neomogenității amestecului, apăreau diferențe de calitate între șarjele descărcate, iar mersul cuptorului devenea neuniform.

Experiențele de laborator au confirmat că, atunci cînd cuarțita și agentul reducător vin în contact pe o suprafață mare, viteza reacției de reducere crește foarte mult, iar gradele de reducere dorite pot fi realizate la temperaturi mai scăzute.

Verificînd comportarea materialelor de diferite granulații, s-a ajuns la concluzia că, prin reducerea granulației agentului reducător la dimensiuni sub 0,5 mm, poate fi realizată o creștere însemnată a vitezei procesului, cu alte cuvinte, folosind cuarțită și material reducător fin măcinate se formează pe suprafața de contact a particulelor de cărbune straturi rău conducătoare de electricitate, dar care influențează în mod avantajos procesul de fabricație. Gradul pînă la care poate fi redusă granulația este însă limitat prin faptul că odată cu creșterea fineții crește și rezistența față de gaze, ceea ce mărește presiunea parțială a CO în cuptor și comutează procesul în sensul invers formării materialului dorit. Din această cauză este necesar să se lucreze o granulație de compromis.

Brichetele au fost realizate într-o instalație de brichetare adecvată, folosind componente de amestec cu o granulație sub 0,5 mm și lianți aleși astfel, încît să asigure următoarele condiții: aliere și uscare rapidă, bricheta să-și păstreze forma la presiunile și temperaturile din cuptor, iar tehnologia să fie economică. Încercările industriale au confirmat rezultatele obținute în cercetările de laborator. Lucrări de obținere a Fe—Si 45%, folosind șarje în vrac, efectuate pe un cuptor experimental, au condus la următoarele diferențe între prima și a doua metodă:

Consumul de:		
Cuarțită sau nisip cuarțos	scade cu	11,6%
Șpan de fier	scade cu	20,4%
Agent reducător	scade cu	15,4%
Energie electrică	scade cu	19,6%
Gradul de formare a siliciului	crește cu	12,6%

Încercările au confirmat că odată cu creșterea suprafeței de contact dintre cuarțită și agentul reducător crește sensibil viteza procesului de reducere. Ca efecte auxiliare se constată o lărgire a zonei de reacție, o coborîre mai uniformă a șarjei în cuptor și, ca urmare a temperaturii de reacție mai scăzută, o reducere a pierderilor prin volatilizare. Rezistența electrică mai mare a amestecului permite o coborîre mai avansată a electrodului, contribuind la reducerea pierderilor de căldură.

Atît sub aspectul procesului de fabricație, cît și cel al igienei muncii, pentru această investiție mare realizată și pusă în funcțiune de curînd, devine deosebit de importantă realizarea unei instalații de desprăfuire electrică (filtre umede). Ca urmare a caracteristicilor amplasamentului uzinei și a efectului curentului de vale, condițiile de dispersie a gazelor de coș sînt defavorabile și se impune o desprăfuire prealabilă a acestora. Controlul făcut sub aspectul igienei industriale a arătat că gazele evacuate la coș în cantități de 100 000—120 000 m^3/h au un conținut de 1—5 g/m^3. Distribuția pe dimensiuni a particulelor de praf a arătat prezența a 80% din particule la dimensiuni sub 2 microni. Din analiza chimică (84,2% SiO_2, 2,8% CaC, 5,2% Mg, 0,3% MnO, 0,25% S, 4,73% FeO) se ajunge la pierderi izoterme de 5,9%.

Concentrația prafului din gaze variază puternic în funcție de procedeu, dar și în funcție de produsul realizat. Din analizele efectuate rezultă că în procesul de obținere al ferosiliciului 45% debitul de praf este de circa 80 kg/er, dar, la obținerea siliciului 75%, au fost găsite și debite de praf de 900 kg/er. Finețea și umiditatea extrem de mare a acestor prafuri reduce sensibil numărul metodelor care ar putea asigura o eficiență adecvată a procesului de desprăfuire. Ca atare, conducerea uzinei a luat hotărîrea de a construi o instalație de filtrare electrică umedă care urmează să se racordeze la anumite cuptoare. Nămolul provenit de la filtre se va decanta într-o instalație corespunzătoare, de unde, după o îngroșare la 100 g/l, se va transporta pe o conductă cu o lungime de 1,2 km la un bazin colector. Instalația de filtrare electrică se va alimenta de la un transformator de 70 000 V. Prin realizarea acestei instalații se speră eliminarea integrală a îmbolnăvirilor de silicoză în cadrul uzinei. Mai este de menționat că uzina dispune de o secție de cercetare experimentală cu un laborator bine dotat, ceea ce permite realizarea unor lucrări de experimentare și a unor producții semiindustriale. Pe lîngă aceasta, colectivul din uzină menține legături strînse și colaborează eficient cu institutele științifice. Colaborarea aceasta a condus de pe acum la un șir de rezuitate fructuoase. De asemenea, grupa de cercetare a uzinei primește și execută lucrări la comanda altor uzine, a organizațiilor centrale și chiar a partenerilor de peste hotare.

Concluzii

Uzina Ötvözetgyár este singura unitate din R. P. Ungaria pentru producția de feroaliaje care, cu un volum de producție relativ restrîns, oferă o gamă largă de produse. În ultimul an ea a marcat realizări valoroase în ceea ce privește volumul de producție, creșterea productivității, extinderea sortimentului, îmbunătățirea calității produselor, modernizarea proceselor de fabricație și creșterea eficienței economice.

Astfel, s-a procedat la o dezvoltare intensivă a capacității liniei de producție pentru ferosiliciu și siliciu metalic, modernizîndu-se tehnologia de pregătire a șarjei și sistemele de manipulare a electrozilor, precum și tehnologia de descărcare și turnare. Uzina a obținut rezultate bune în domeniul cercetării și experimentării. A fost rezolvată problema desprăfuirii gazelor de coș, creîndu-se prin aceasta condiții de muncă mai bune.

Pentru viitor, conducerea uzinei a elaborat un plan de dezvoltare extensivă.

PUBLICOM

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE RM. VÎLCEA

Produce:

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%
Sodă calcinată
Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
Silicat de sodiu soluție

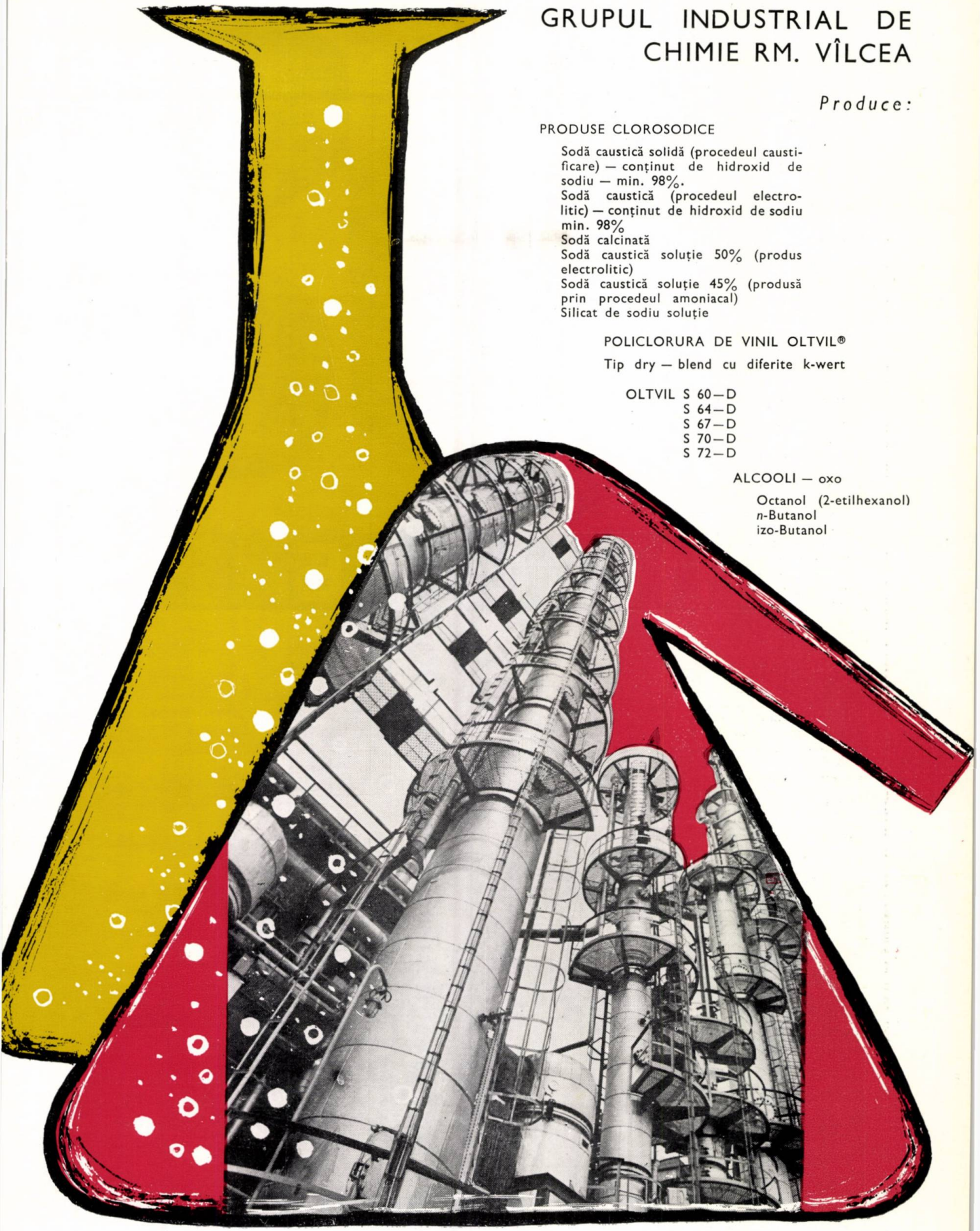
POLICLORURA DE VINIL OLTVIL®

Tip dry — blend cu diferite k-wert

OLTVIL S 60—D
S 64—D
S 67—D
S 70—D
S 72—D

ALCOOLI — oxo

Octanol (2-etilhexanol)
n-Butanol
izo-Butanol



PRODUCĂTOR :

Grupul Industrial de Chimie — Rm. Vîlcea
Rm. Vîlcea — Jud. Vîlcea
Tel.: 16 100 ◇ Telex: 018416

EXPORTATOR :

CHIMIMPORT—BUCUREȘTI
Bd. Republicii nr. 10
Telef. 16.06.36 ◇ Telex: 184—185

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE
BORZEȘTI

Pune la dispoziția firmelor interesate

MONOMETILAMINA

DIETILAMINA

TRIETILAMINA

IZOPROPILAMINA

MONOMETILAMINA

DIMETILAMINA

TRIMETILAMINA

sub formă anhidră și soluție

ALCHILAMINE

Cererile dvs. de ofertă ca și orice detalii necesare informării dvs., vă rugăm a le adresa reprezentanților noștri pentru străinătate, din:

ROMÂNIA: « CHIMIMPORT » — Întreprindere de Stat pentru Comerțul Exterior — București — 10, Bd. Republicii — Telefon 16.45.80, Telex: 184—185

ANGLIA: ARCODE Ltd. — London E.C. 3 Plantation House — Mincing Lane Telefon — 01 — 62370774 Telegrama — Tenchim London E.c. 3 Telex — 883476

FRANȚA: DECOFRA — 22 Rue d'Agnesseau Paris 8e Telex — 28598 Decochim Telefon — 2652627 — 2652720

ITALIA: ROMITAL S.r.l. — 20032 CORMANO — MILANO Via Dei Giovi, 6 Telex — 31451 Telefon — 9295221 — 9295331

R. F. a GERMANIEI: CONTI — CHEMIE — G.m.b.H. Zürich Haus am Opernaplatz Frankfurt/Main Telex — 414846 Telefon 723454

precum și tuturor secțiunilor economice ale ambasadei ROMANIEI din țara dvs. sau direct la G.I.P. BORZEȘTI-DIRECȚIA COMERCIALĂ

cu utilizări în cele mai diverse domenii

- fabricarea insecticidelor și insectofungicidelor (Sevin, Vapam, Macarbam, Ziram, Tiram, Monouram, Schradon, Dimefox, Simazin etc).
- fabricarea solvenților (N-metil — 2 — pirolidonă, mono- și dimetilformamidă, dimetilacetilamidă etc.);
- intermediari la fabricarea medicamentelor (Meperidonă, analgezice, fabricarea cofeinei, clorură de colină etc.);
- fabricarea detergenților anionici și schimbătorilor de ioni;
- agenți emulgatori;
- fabricarea coloranților (intermediari de alizarină, acid « METIL G »);
- polimeri și catalizatori de polimerizare, fibre chimice etc.;
- substanțe fotografice;
- acceleratori de vulcanizare din seria ditiocarbamaților;
- fabricarea sărurilor de amoniu cuaternare;
- inhibitori de coroziune etc.;

Transportul se execută atît cu cisternele vînzătorului, cît și cu mijloacele de transport puse la dispoziție de către cumpărător.

BORZESTI

Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej — Jud. Bacău — Romania
Telex 021518 • Telefon 1400; 1401

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC

USAS

NAVODARI

Produce:

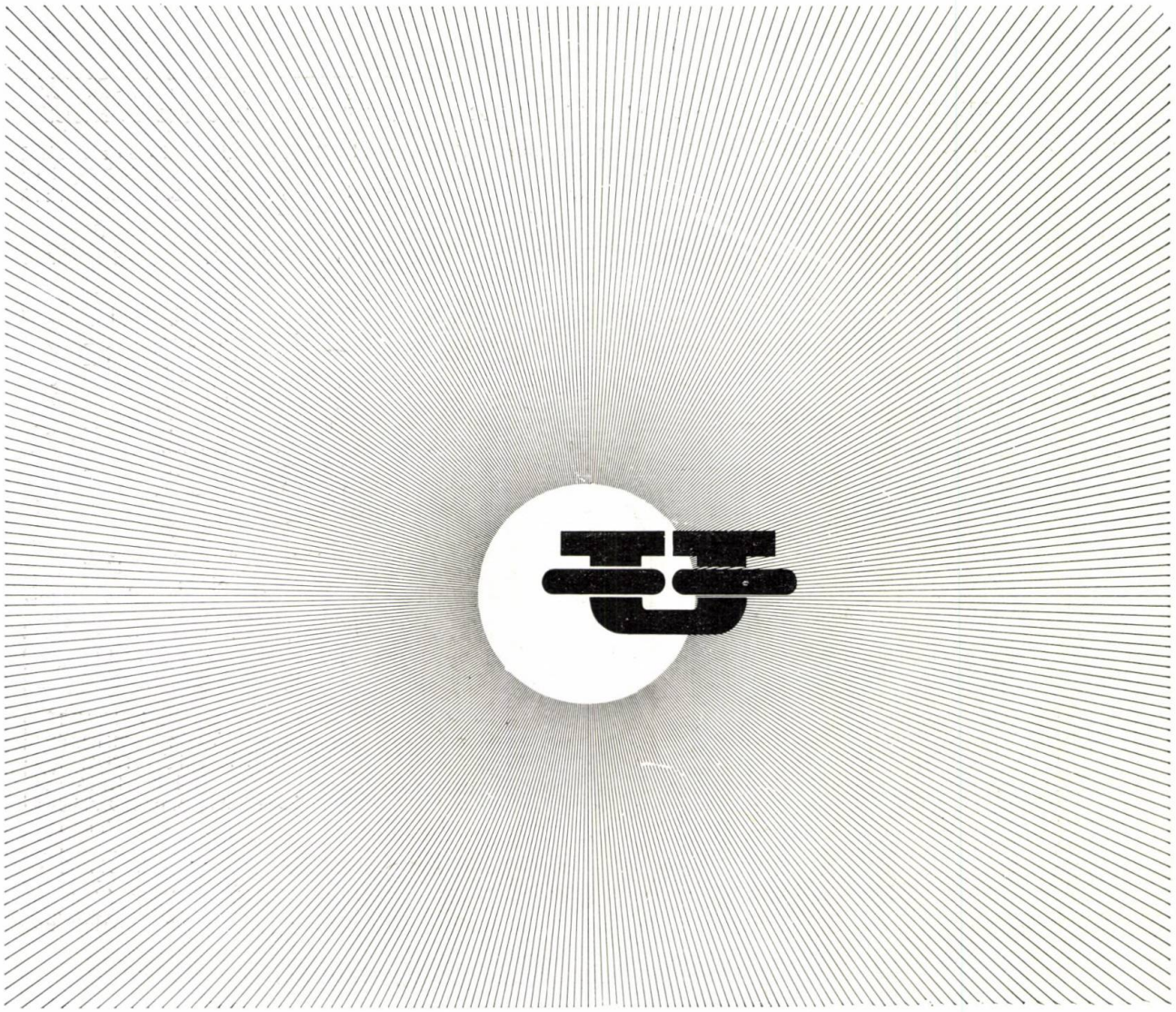
PENTRU INDUSTRIE

Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
Acid sulfuric reactiv
Nămol selenios
Cenuşi de pirită cu 52% Fe
Acid fosforic
Acid fluosilicic
Criolit
Fluorură de sodiu
Fluorură de aluminiu tehnică
Fluorotitanat de potasiu
Bioxid de siliciu coloidal
Bioxid de zirconiu
Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat
42—47% P_2O_5
Superfosfat simplu pulbere
18—20% P_2O_5
Superfosfat simplu granulat
18—20% P_2O_5
Superkalin
Fosfokalin
Fluosil
Fosfat furajer

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI



UGILOR

O marcă cu renume mondial

Pentru a primi gratuit o documentație, bifați produsul sau produsele din gama care vă interesează:

- ACRILONITRIL
- ACID CIANHIDRIC
- ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- METACRILAT DE METIL
- METACRILAT DE ETIL
- METACRILAT DE BUTIL
- METACRILAT DE IZOBUTIL
- METACRILAT DE HEXIL
- METACRILAT DE HEPTIL
- METACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- METACRILAT DE LAURIL
- METACRILAT DE STEARIL
- METACRILAT DE DIMETIL-AMINOETIL
- MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ACID METACRILIC
- ACRILAT DE METIL
- ACRILAT DE ETIL
- ACRILAT DE BUTIL
- ACRILAT DE IZOBUTIL
- ACRILAT DE HEXIL
- ACRILAT DE HEPTIL
- ACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ACRILAT DE DIIZOOCTIL
- ACID ACRILIC
- ACRILAMIDĂ
- ACETONITRIL

BON DE DECUPAT

Nume..... Instituție.....

Adresă .....

Trimiteți acest bon completat la Direction Commerciale UGILOR, 5, rue du Général Foy, Paris 8, — FRANCE — tel. 292.31.00

PUBLICOM

Bazîndu-se pe calitate, varietate mare a produselor,
UGILOR exportă cu regularitate în peste 30 de țări
UGILOR este prezent în cinci continente
UGILOR produce în prezent 200 000 t/an monomeri acrilici
UGILOR, o societate franceză care trece frontierele

LISTA REPREZENTANȚELOR ÎN STRĂINĂTATE 1972

CARST & WALKER PTY LTD. — Africa de Sud — 37 Von Brandis Street Johannesburg
BRENNTAG GmbH — Republica Federală a Germaniei — Reichspräsidentenstrasse 21/25 433 Mulheim/Ruhr
FRANCOLOR — Argentina — Libertad 1325 BUENOS AIRES
BROWN & DUREAU Ltd. — Australia — Kavanagh & Ireland Streets SOUTH MELBOURNE, 3205 Vic. 38—44 Mountain Street SYDNEY, 2000 N.S.W.
DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT — Austria — Am Neumarkt 10 — Postfach 30. 1037 WIEN
ETS V. MARCOUX — Belgia — 4/10, rue du Dobbelenberg 1130 BRUXELLES
SCANBRAS INDUSTRIAL e COMERCIAL S.A. — Brazilia — Rue Marquês de Itú, 70—10 Sao—Paulo
KEMITURA A/S — Danemarca — Römersgade 3 COPENHAGUE K
UGIMICA S.A. — Spania — Torre de Madrid Princesa, 1 — Planta 10 nr. 11 MADRID 8
KINGSLEY & KEITH (CHEMICALS) Ltd. — Anglia — Suffolk House George Street CROYDON, CR 9 3 QL
MANFRED GOTTESMANN — Israel — 22, Lilienblum Street TEL — AVIV
UGINE KUHLMANN CHIMICA/CAFFARO — ITALIA — Via Privata Vasto nr 1 — MILAN 20 121
CIA. FRANCOLOR MEXICANA — MEXIC — Calle San Andres Atoto 100 — Naucalpan de Juarez — Edo de Mexico — MEXICO
BROWN & DUREAU Ltd. — Noua Zeelandă — 14 Heather Street Parnell AUCKLAND 1
NEFRAN-CHEMIE N.V. — Olanda — NIJENBURG 75 Buitenveldert AMSTERDAM
A.F. GOUVELA Lda — Portugalia — Avenida Infante Santo 52—10 LISBONNE
AKTIEBOLAGET TREBEC — Suedia — Floragatan 2 S 102 45 STOCKHOLM 5
SUGRO S.A. — Elveția — Sevogelstrasse 21 BALE
PABALK TICARET LIMITED SIRKETI — Turcia — Meşrutiyet Caddesi No. 99/1 Tarhan Han ISTANBUL
UGINE KUHLMANN OF AMERICA INC. — SUA — 745 Fifth Avenue NEW YORK, N.Y. 10 022
MARCEL LEVECQ — Iugoslavia — 18, rue Volney — Paris 2e FRANCE
E.G. RIGASEPE — GRECE — 32 Marni Street — ATHENES 102
OY SOKEMIA AB — FINLANDE — Mannerheimintie 9A HELSINKI 10

Mase de contact din vanadiu din Bitterfeld

Masele de contact din vanadiu, produse de noi, sînt catalizatori cu activitate mărită pentru oxidarea SO_2.
Acestea sînt contacte cu un grad mărit de sulfatizare care asigură o dare rapidă în funcțiune a instalațiilor de acid sulfuric, respective.

Tipuri speciale din oferta noastră:

Masă de contact din vanadiu—WN F

corespunzătoare celor mai mari exigențe.
Punct autotermal: 400 — 435°C

Masă de contact din vanadiu — SZN F

este o masă specială de aprindere cu activitate mărită, aplicabilă îndeosebi la intervale de temperaturi joase.
Punct autotermal: 395 — 425°C

Masă de contact din vanadiu — G

utilizabilă în toate etajele.
Acest catalizator poate fi întrebuințat în intervalul de temperatură de la 400 la 600°C.
Avantajele maselor noastre de contact din vanadiu prezintă următoarele avantaje:

- au un înalt grad de conversie
- și o durată mărită de serviciu

Informații în legătură cu exportul:

CHIMIE-EXPORT-IMPORT

RDG — 1055, Berlin, Storkower, Str. 133
Telex 011 2171 ahbc

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

BITTERFELD

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM

Societatea de Chimie LA GRANDE PAROISSE Sediul Social: 8 Rue Cognacq Jay — PARIS 7° Tel. 555.21.24

Societatea de Chimie LA GRANDE PAROISSE, creată în 1919 de către AIR LIQUIDE şi SAINT-GOBAIN pentru producerea de îngrăşăminte azotoase, face parte în prezent din Grupul AIR LIQUIDE.
Activitatea sa industrială şi comercială se exercită în trei domenii:

1. VÎNZAREA DE LICENŢE DE PROCEDEE, ENGINEERING ŞI INSTALAŢII COMPLETE

Bazate pe experienţa obţinută în instalaţiile proprii pentru producerea de îngrăşăminte, GRANDE PAROISSE, vinde licenţe şi instalaţii pentru:

— Fabricarea de acid nitric
— Sinteza amoniacului
— Producţia şi purificarea diverselor gaze de sinteză (hidrogen, CO etc.) pe bază de hidrocarburi.

De asemenea, prin procedeele sale sau în colaborare cu alte firme, GRANDE PAROISSE activează şi în următoarele domenii;

— Lupta împotriva poluării industriei, tratamentul tuturor emanaţiilor gazoase (în colaborare cu firma DECATOX G.m.b.H. din Frankfurt/MAIN R.F. a Germaniei);
— Vinde licenţe pentru fabricarea unor produse chimice auxiliare necesare industriei textile şi de papetărie (în cooperare cu SUN Chemical Corp. din New York).

Cîteva referinţe industriale:

— Acid nitric

Firma	Sediul	Capacitatea t/zi HNO_3 100 %	Punerea în funcţiune
POLIMEX	WLOCLAWEK (Polonia)	1800	1970
TECHNOIMPORT	VARNA (Bulgaria)	1100	1970
INDUSTRIALIMPORT	SLOBOZIA (România)	725	1972
GARDILOIRE	DONGES (France)	700	1972
SAPROCHIM/SUNRAY OX	FORT DE FRANCE (Martinique)	80	1972
ROMCHIM	TÎRGU-MUREŞ (România)	725	1973
ROMCHIM	ARAD (România)	725	1973
ROMCHIM	ARAD (România)	725	1974
PETROQUISA	CUBATAO (Brazilia)	220	1973

De 5 ani, 30% din producţia de HNO_3 a noilor uzine instalate folosesc procedeul GRANDE PAROISSE
— Sinteza amoniacului

Firme	Sediul	Capacitatea t/zi	Punerea în funcţiune
SOCIETE DES ENGRAIS DE L'ILE DE FRANCE	GRANDPUITS (Franţa)	1000	1970
TECHMASCHIMPORT	TCHERKASSY (U.R.S.S.) (2 unităţi)	1200	1970

2. CATALIZATORI ŞI SITE MOLECULARE

LA GRANDE PAROISSE dispune de un departament de cercetări şi dezvoltare pentru perfecţionarea şi vînzarea catalizatorilor, sitelor moleculare şi pentru studiul noilor produse şi procedee.

3. PRODUCŢIA DE AMONIAC, ACID NITRIC Şi INGRASAMINTE

LA GRANDE PAROISSE dispune în Franţa de trei grupuri de uzine:

GRUPUL DE NORD: Uzinele din WAZIERS şi FRAIS MARAIS

GRUPUL DE VEST: Uzinele MONTOIR din Bretagne şi atelierul de îngrăşăminte. Complexe de la Grande Quevilly.

GRUPUL DIN CENTRU: Societatea de Îngrăşăminte din L'ILE de FRANCE, filiala GRANDE PAROISSE şi Societé Chimique des Charbonnages şi d'ELF, a pus în funcţiune la sfîrşitul anului 1970 uzina de la GRANDPUITS.

SOCIETE CHIMIQUE DE LA

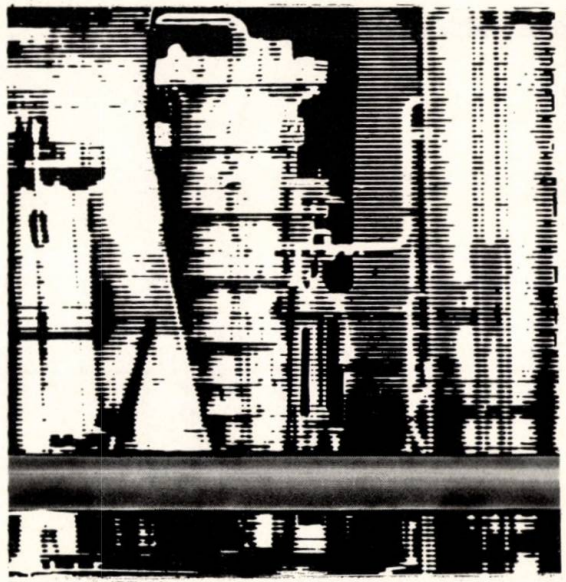
GRANDE PAROISSE

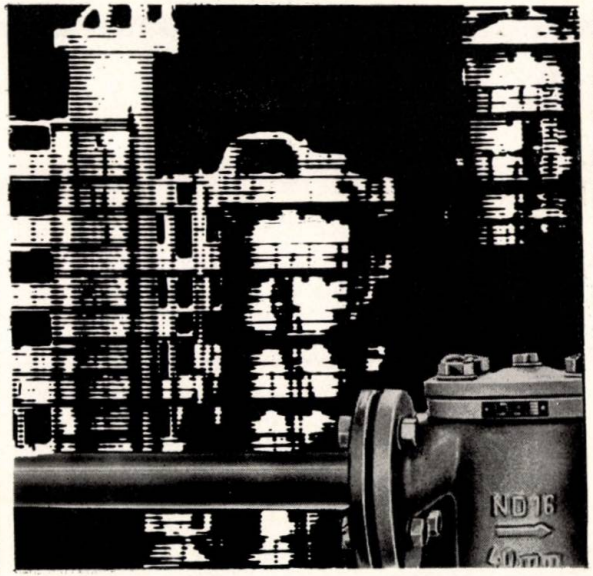
AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES

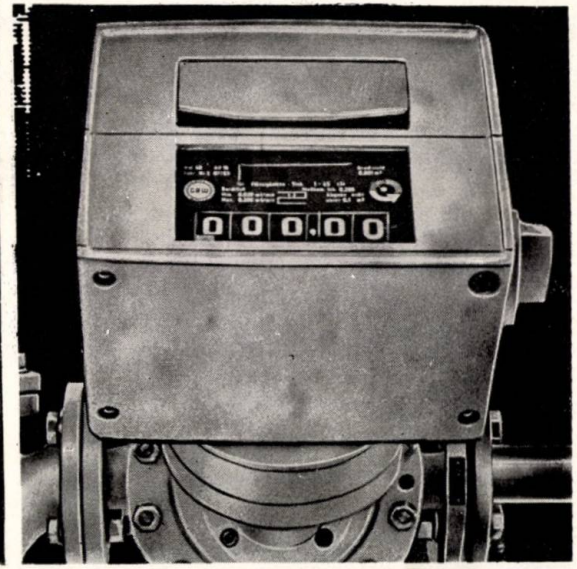
Rue Cagnacq-Jay—Paris 7

FRANCE

PUBLICOM







2000 l/m,

aceasta este una din numeroasele caracteristici care evidențiază contoarele noastre cu pistoane profilate.
Sistemul nostru de subansambluri tipizate ursaflux, împreună cu părțile funcționale oferă posibilitatea montării de instalații complete de măsurare a volumului și a debitului de scurgere a fluidelor, respectiv lărgirii instalațiilor existente. Instalațiile sînt experimentate în timpul funcționării și sînt indicate pentru rezolvarea tuturor problemelor de măsurare a capacităților, de dozare discontinuă și de reglare numerică și analogă a dirijării proceselor.
Oferim instalații speciale de măsurare pentru industria alimentară și industria de delicatese.

Vă rugăm cercetați oferta noastră:

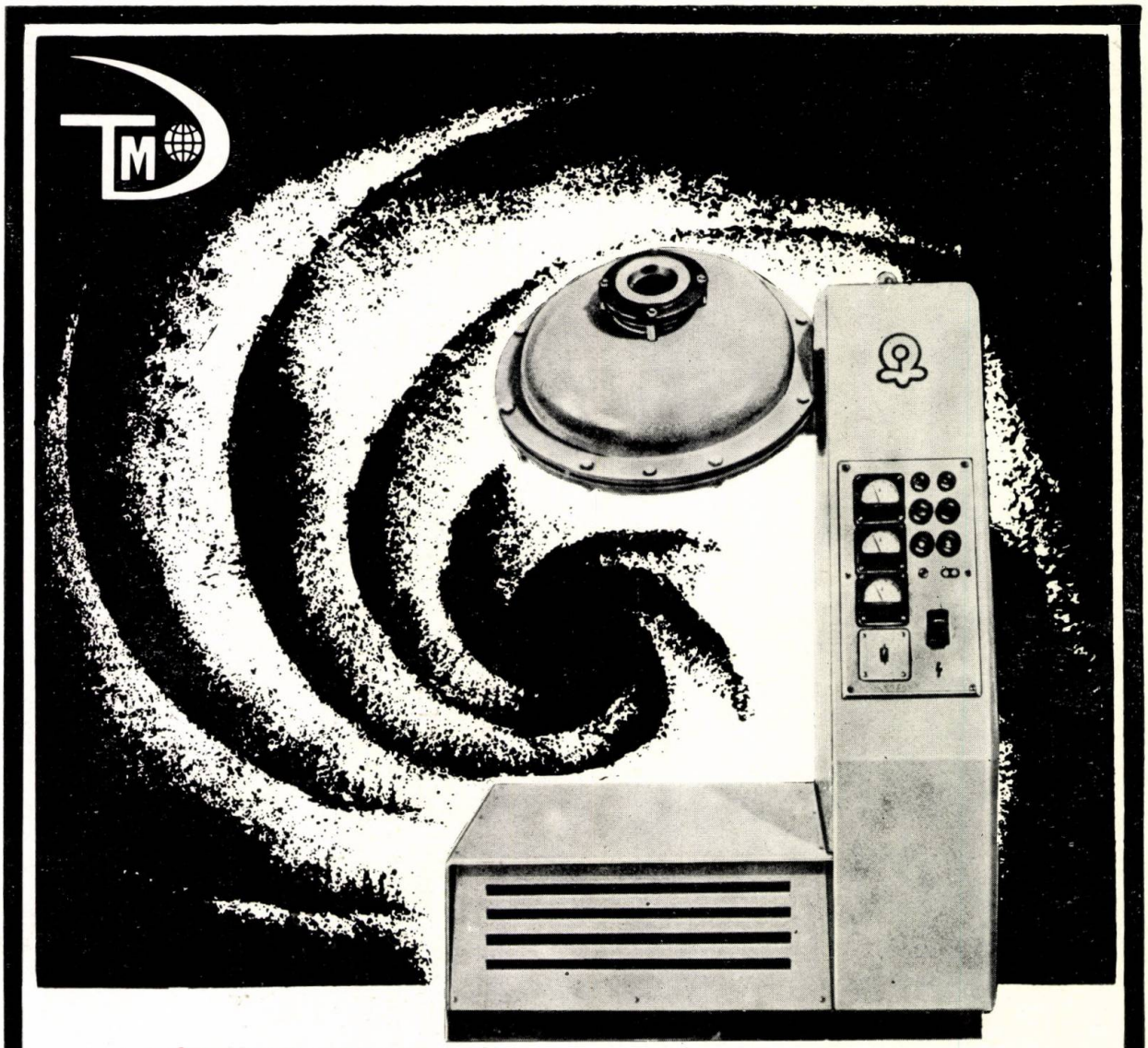
Tîrgul Internațional — București 15 — 24 oct. 1972 Complexul „Instalațiile de automatizare din R.D.G."/Ursamat K 4000

PUBLICOM

VEB
Geräte-und Regler-Werke Teltow
Zentraler Anlagenbau der BMSR-Technik

Ambasada RDG din RSR
Secția politico-comercială
Biroul tehnico-comercial al
AHB — Elektrotechnik
București, Str. Compozitorilor 30

Elektrotechnik
EXPORT-IMPORT
VOLKSEIGENER AUSSENHANDELSBETRIEB DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK
DDR 102 BERLIN-ALEXANDERPLATZ
HAUS DER ELEKTROINDUSTRIE



VÎRTEJUL MAGNETIC AL APARATULUI VA-100

Sporește de zeci de ori eficiența malaxării dispersării, emulsionării, formării de suspensii și a altor procese

APARATUL CU VÎRTEJ VA-100

— permite tratarea materialelor agresive sub înaltă presiune la temperaturi ridicate sau în vid
— se pot realiza foarte mari economii de energie electrică, reactivi chimici, suprafețe de producție
— utilizări în diferite domenii ale industriei:
chimice, petrochimice, de celuloză și hîrtie, de coloranți, lacuri etc.

TECHMASHEXPORT

EXPORTATOR:
V/O «TECHMASHEXPORT» URSS, MOSCOVA, V-330
Str. Motfilmovskaia 35, Telex: 256

PUBLICOM

Împreună cu fiecare spectrofluorimetru Perkin—Elmer, model 204, veți primi două macromotoare

Perkin—Elmer Ges.m.b.H., Rotenhofgasse 17, A-1100 Wien
Tel: (0222)64 36 45. Telex: 1—2078

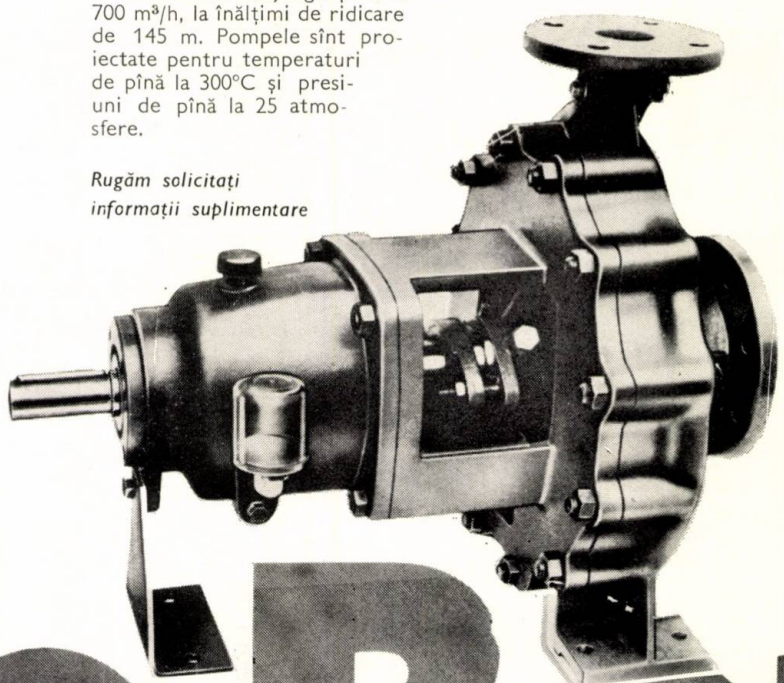
PUBLICOM

Destinate piețelor cu
SISTEM METRIC !

Pompe La Bour Eurochem conform DIN 24256

Prin noua serie de pompe Eurochem, British La Bour vine în întîmpinarea cererii din ce în ce mai mari a uzinelor chimice europene.
Pompa Eurochem este o pompă de aspirație cu o singură treaptă, realizată integral în sistem metric, care poate fi livrată atît cu rotor deschis, cît și cu rotor închis. Soluția constructivă, adoptată pentru carcasa spirală, permite înlocuirea tuturor organelor de lucru, fără a deranja legăturile la conducte. Caracteristica primordială a pompelor Eurochem este rezistența lor deosebită la agenții chimici, oferindu-se o gamă extinsă de materiale de construcție.
Gama de debite ajunge pînă la 700 m^3/h, la înălțimi de ridicare de 145 m. Pompele sînt proiectate pentru temperaturi de pînă la 300°C și presiuni de pînă la 25 atmosfere.

Rugăm solicitați informații suplimentare

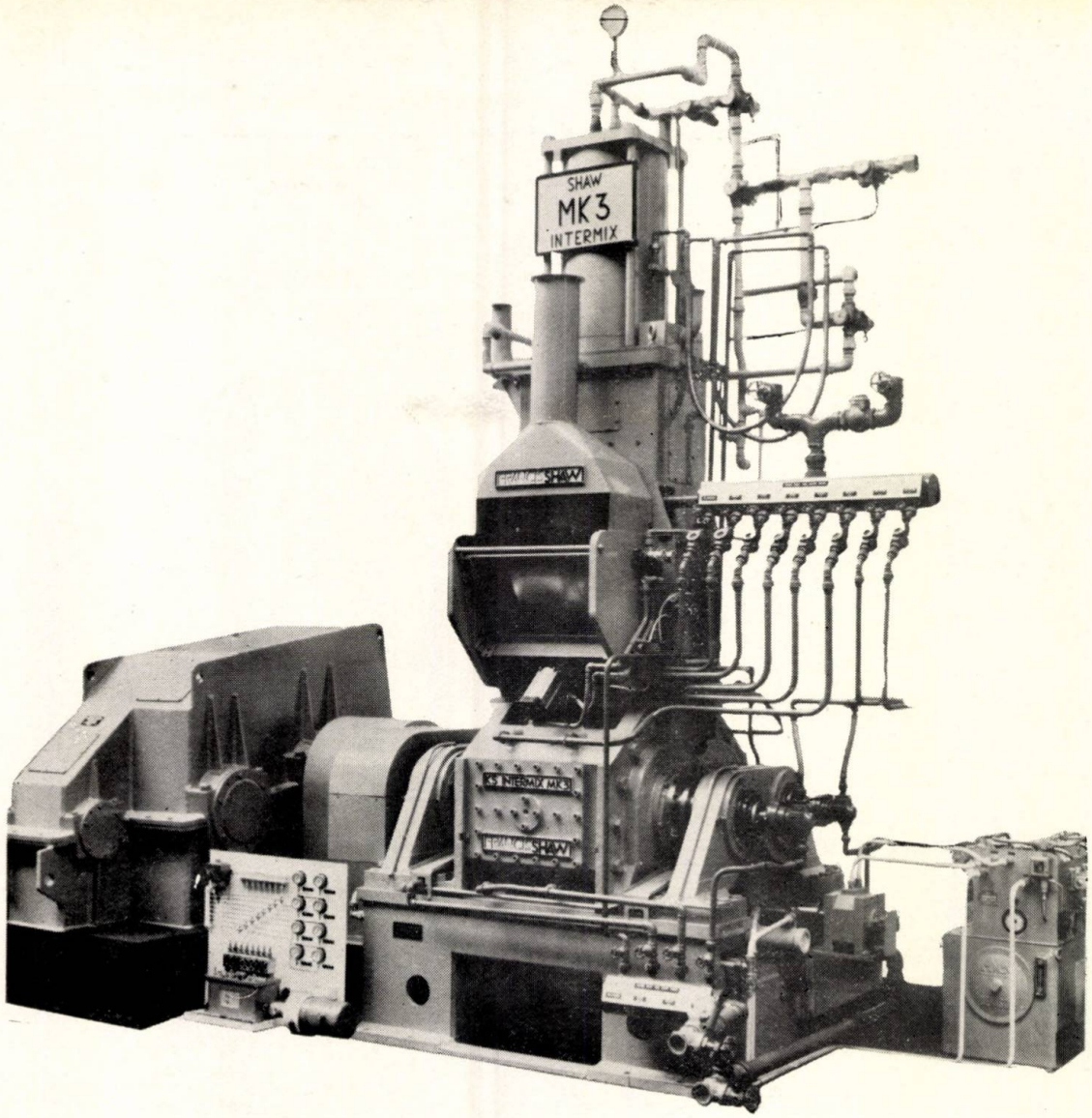


La Bour PUMPS

British LaBour Pump Company Limited Denington Estate, Wellingborough, Northants, NN8 2QL England.
Tel: Wellingborough 5080 Telex: 31428 Cables: LaBOUPUMP WBORO

P4240

PUBLICOM



Cel mai nou în seria de malaxoare capsulate de renume mondial INTERMIX MARK 3

Extinsele și modernele laboratoare ale firmei Francis Shaw oferă un nou și perfecționat malaxor capsulat Intermix-Mark 3. Apreciată în toată lumea, moderna concepție de rotor cu contracuplare, conferă utilajului remarcabilul său efect de malaxare. Una din caracteristicile cele mai importante rezidă în eficientul sistem de control al temperaturii, care permite funcționarea la viteze mari, presiuni mari și productivități mari. Suprafețele de lucru, în contact cu masa, sînt cu mult mai mari decît la alte mașini cu aceiași capacitate în șarjă. Toate suprafețele de lucru, ca și pereții laterali, sînt prevăzute cu răcire. Capacitatea utilajului poate varia între 3,0 și 550 l în funcție de mașină.

Gurile de alimentare și de descărcare sînt mai mari decît cele uzuale la mașinile de capacitate similară. Clapeta de evacuare este prevăzută cu o articulație flexibilă, pentru care a fost elaborat un sistem de autocentrare, care asigură o etanșare perfectă. Întreținerea malaxorului Intermix-Mark 3 este mai simplă decît la tipurile furnizate pînă acum. Elementele constructive pot fi demontate și înlocuite cu ușurință, iar piesele de schimb, plăcile de uzură și paletele, placate cu aliaj dur sînt standardizate. Sînt prevăzute dispozitive de siguranță, care îndeplinesc cerințele de bază ale tehnicii securității.

La cerere, firma oferă documentație completă.

Specialiști în tehnologia de prelucrare a cauciucului și a materialelor plastice

UTILAJE INDIVIDUALE, INSTALAȚII COMPLETE ȘI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA CAUCIUCULUI ȘI A MATERIALELOR PLASTICE

Îndelungata experiență în proiectarea și fabricarea instalațiilor pentru industria cauciucului și a materialelor plastice ne permite să asigurăm proiectarea și execuția unor instalații complete, inclusiv montajul și punerea lor în funcțiune.
Serviciile firmei Francis Shaw vă stau la dispoziție în orice punct al globului.

FRANCIS SHAW FRANCISSHAW

Oficiul de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester; Tel. 061—2231313 (15 linii)
Telex 667057
Birouri în Londra, Birmingham, Canada
Agenții și reprezentanțe în toate țările lumii

PUBLICOM

- Izotopi radioactivi
- Compuşi cu izotopi radioactivi
- Surse de radiaţie α, β, γ
- Surse de neutroni
- Surse de radiaţie α, β, γ pentru probe, pentru control, pentru gradare.

- Surse pentru deuteriu şi tritiu.
- Compuşi cu elementi radioactivi naturali.
- Izotopi stabili şi compuşii lor
- Săruri de toriu.

Pentru toţi compuşii este garantată înalta puritate chimică şi radiochimică. Se primesc comenzile pentru livrări regulate şi livrări la cerere şi, de asemenea, comenzi pentru executarea specială după caracteristice tehnice stabilite.

Cererile se trimit la adresa:
V/K „Tehsnabexport"
URSS, Moscova, G-200
Telefon: 244-32-85
Telex: 7239

Tech snab export

PUBLICOM

EXPORTĂM:

Anvelope pentru camioane	Sarcina
11,00 — 20/16 PR — C	3 250 kg
9,00 — 20 R/260 — 508	1 850 kg
8,25 — 20 R/240 — 508	1 500 kg

Anvelope pentru autoturisme

6,50 — 16 C
6,70 — 185 — 15 R
6,00 — 13 R

Produsele noastre sînt de construcție convențională și radială și sînt confecționate din materii prime de calitate superioară corespunzătoare celor mai noi cerințe tehnice și tehnologice.

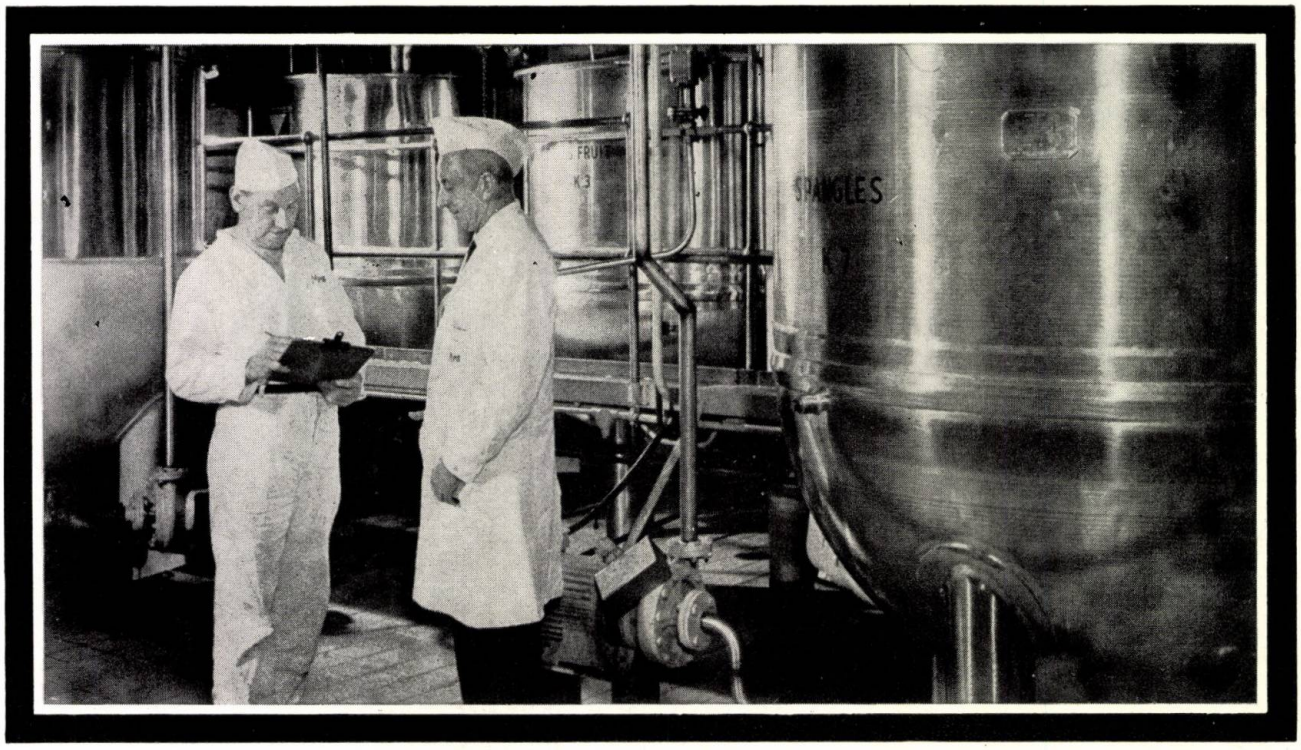
Parcurs maximal, profil modern, adecvat pentru toate drumurile și condițiile sezoniere, siguranță în frînare, durată mare în exploatare.

CHIMIMPORT

SOFIA, str. Ştefan Karadji 2
Telefon 88-38-11/15 — Telex — 22521, 22522.

B U L G A R I A

PUBLICOM



INCOLOY 825

rezistă la coroziune în industria produselor zaharoase

În Marea Britanie s-a constatat în ultimii ani o cerere din ce în ce mai mare de produse zaharoase cu gust mai acid. Pentru a satisface această preferință a publicului larg este necesar să se introducă în procesele de fabricație acid citric, sare și alte adaosuri.

În vremea în care s-a produs această reorientare a gustului populației spre dulciurile cu un gust mai acid, unul din cei mai importanți producători ai Regatului Unit a fost de părere că oțelul antiacid va constitui materialul ideal pentru instalațiile de produse zaharoase care va permite să se respecte cu ușurință condițiile de igienă. Dar în momentul în care, venind în întîmpinarea cererii din ce în ce mai mari, producția a început să crească, au început să apară în rezervoarele de menținere la cald a amestecurilor în vederea prevenirii cristalizării, procese de fisurare datorită coroziunii sub tensiune prin ionii de clor.

În urma unei analize extensive s-a ajuns la concluzia că în interesul asigurării condițiilor de igienă este necesară înlocuirea cazanelor de siropuri.

Pentru construcția noilor cazane a fost ales aliajul INCOLOY 825 ca urmare a binecunoscutei sale rezistențe la fisurarea de coroziune sub tensiune. De peste cinci ani aceste cazane se află în exploatare și ele nu prezintă nici un fel de simptome de coroziune, pereții lor interiori fiind liberi de pete sau urme.

Aliajul INCOLOY 825 conține 40% nichel, 21% crom, 3% molibden, 2% cupru și 1% titan; el prezintă caracteristici asemănătoare cu cele ale oțelului austenitic antiacid de crom-nichel, dar este mai rezistent atît la coroziune în general, cît și la fisurarea de coroziune sub tensiune și la coroziune în puncte și pete în prezența clorurilor acide.

INCOLOY 825 face parte din vasta gamă de aliaje elaborate și produse de Henry Wiggins & Company Limited, care vă stă cu plăcere la dispoziție cu informații complete asupra aliajelor de nichel WIGGINS în limbile engleză, germană sau franceză.

Vă rugăm a expedia prin poștă talonul anexat sau, dacă preferați, a ne scrie pe adresa de mai jos.

Rugăm a ne trimite informații complete asupra aliajului INCOLOY 825.

(A se completa cu majuscule)

Numele : .....

Profesia : .....

Denumirea întreprinderii : .....

Adresa : .....

Ne mai interesează aliajele pentru :
Tratament termic, Rezistențe electrice (Rugăm a indica care din ele)

WIGGIN ȘI INCOLOY SÎNT MĂRCI ÎNREGISTRTE

HENRY WIGGIN & COMPANY LIMITED

Holmer Road, Hereford, United Kingdom

WIGGIN NICKEL ALLOYS

PUBLICOM

VEB Carl Zeiss JENA

Republica Democrată Germană

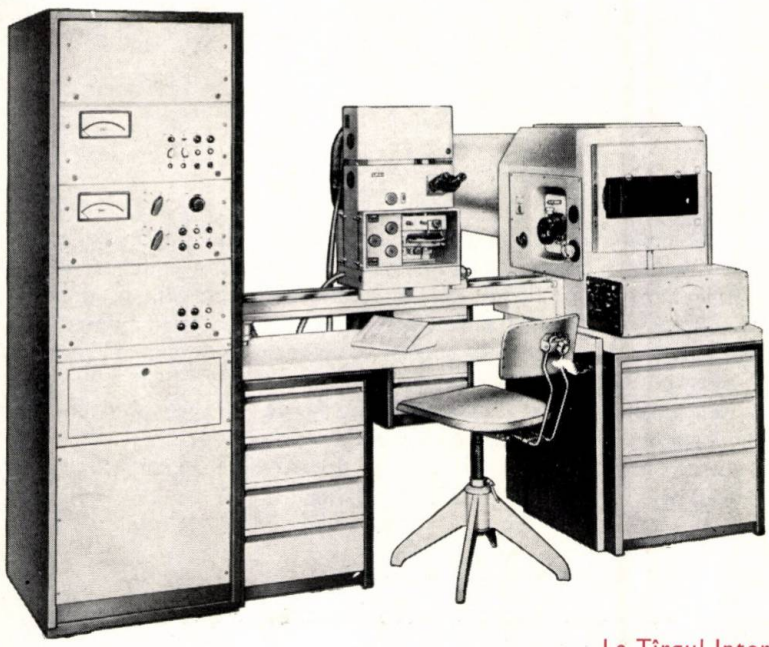
Analiza spectrală rațională

Microspectralanalizator — LASER LMA 1

Avantaje:

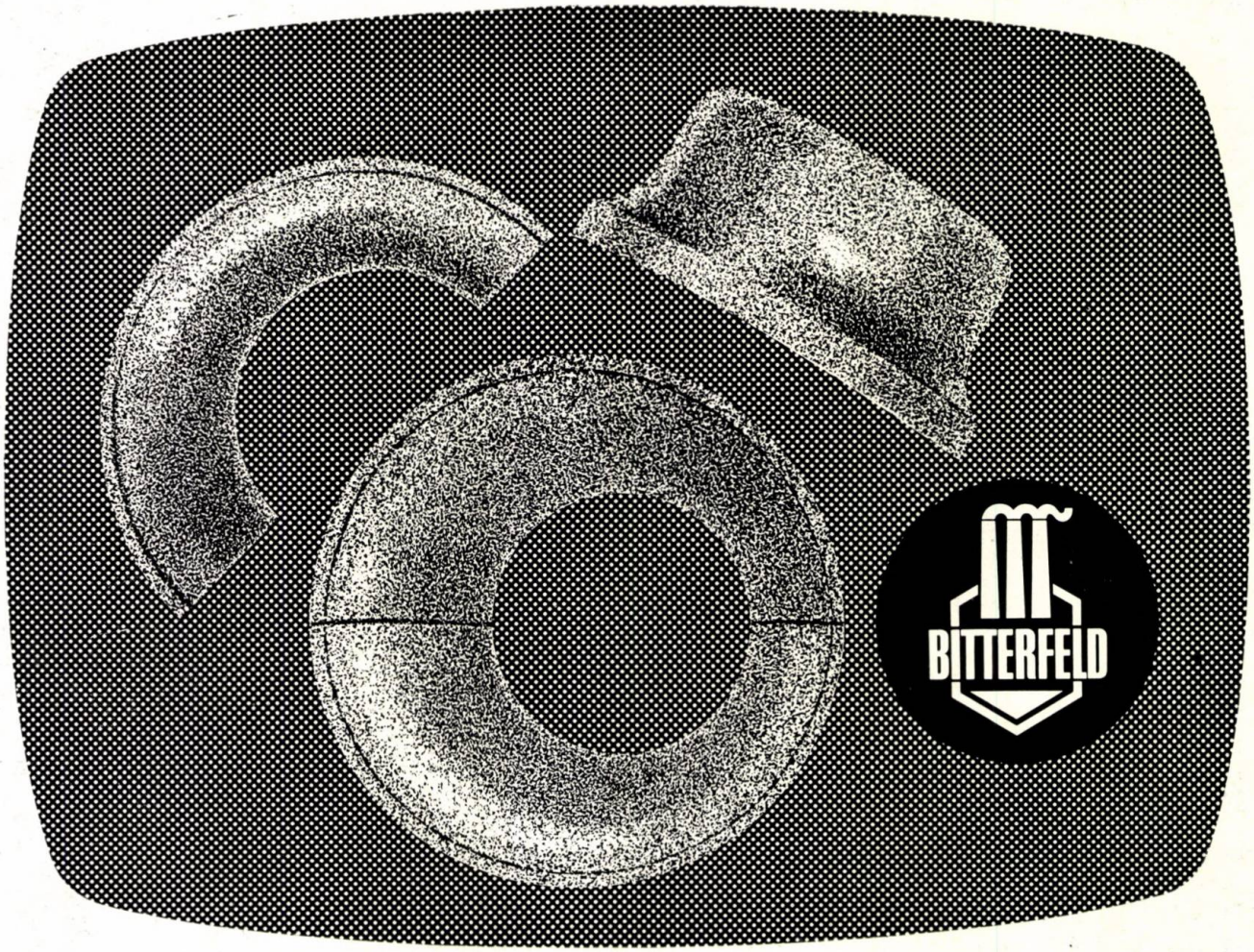
Analiză de înaltă precizie
Diametrul craterului 10 pînă la 250 μm
Consum minim de substanță (în medie 1μg)
Păstrare optimă a probelor
Timp cîștigat prin suprimarea pregătirii probelor

Domenii de utilizare: Mineralogie, Metalografie, Tehnica silicaților, Arheologie, Medicină (inclusiv medicina legală), Biologie, Tehnica criminalistică



La Tîrgul Internațional de la București în pavilionul RDG

PUBLICOM



CARBONAT DE MANGAN

cu aplicații speciale

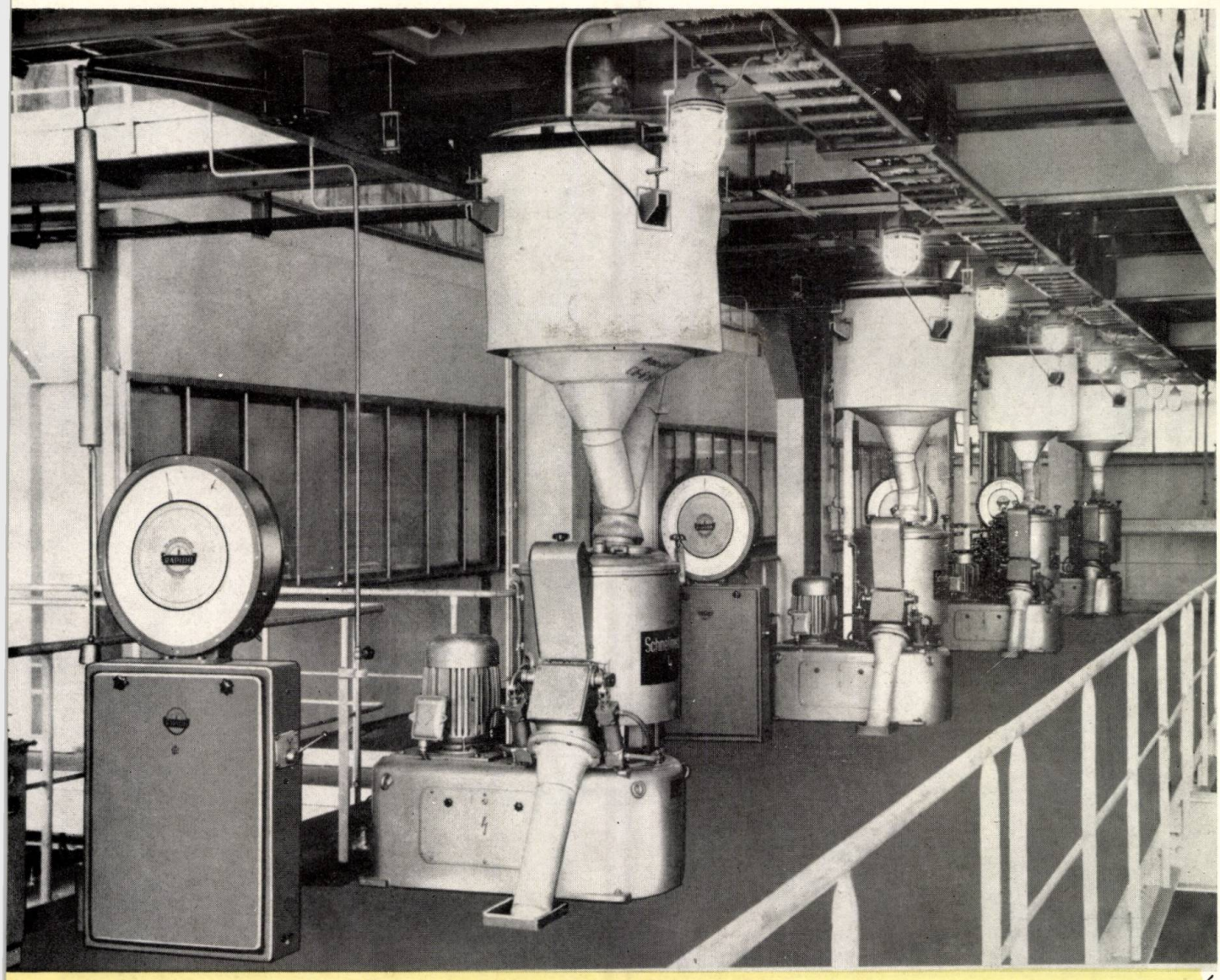
destinat producerii de ferită pentru miezurile bobinelor de înaltă frecvență, miezuri U pentru transformatoare de linii, miezuri de intrare pentru circuite de filtraj, miezuri de fier inelar din ansamblurile de deflexiune, de cele mai mici dimensiuni și capacități maxime.
Astfel de ferite se aplică în special la dispozitive de înaltă performanță, de exemplu aparate de televiziune.
Feritele produse din carbonatul nostru de mangan sînt deosebit de permeabile și prezintă coeficienți reduși de pierdere.
O calitate deosebită a carbonatului nostru de mangan este conținutul redus de alcalii, alcalii argiloase și acid-silice.

Informații de export:

CHEMIE — EXPORT — IMPORT
D D R 1055 Berlin, Storkover,
Str. 133
Telex: 011 2171 ahbc

Republica Democrată Germană

PUBLICOM



Instalația de dozare în chimie

Produse de calitate din Republica Democrată Germană:

Cîntare automate de dozare şi de amestecuri cu comandă electrică şi respectiv electronică

pentru raționalizarea proceselor de producție.
Aceste instalații de cîntărire execută cu cea mai mare precizie:

1. Dozarea masică a materialelor şi reglarea fluxului de materiale;
2. Inregistrarea valorilor masei;
3. Comandarea agregatelor din procesele următoare.

Republica Democrată Germană prezintă *şi alte produse superioare pentru tehnica cîntăririi.*

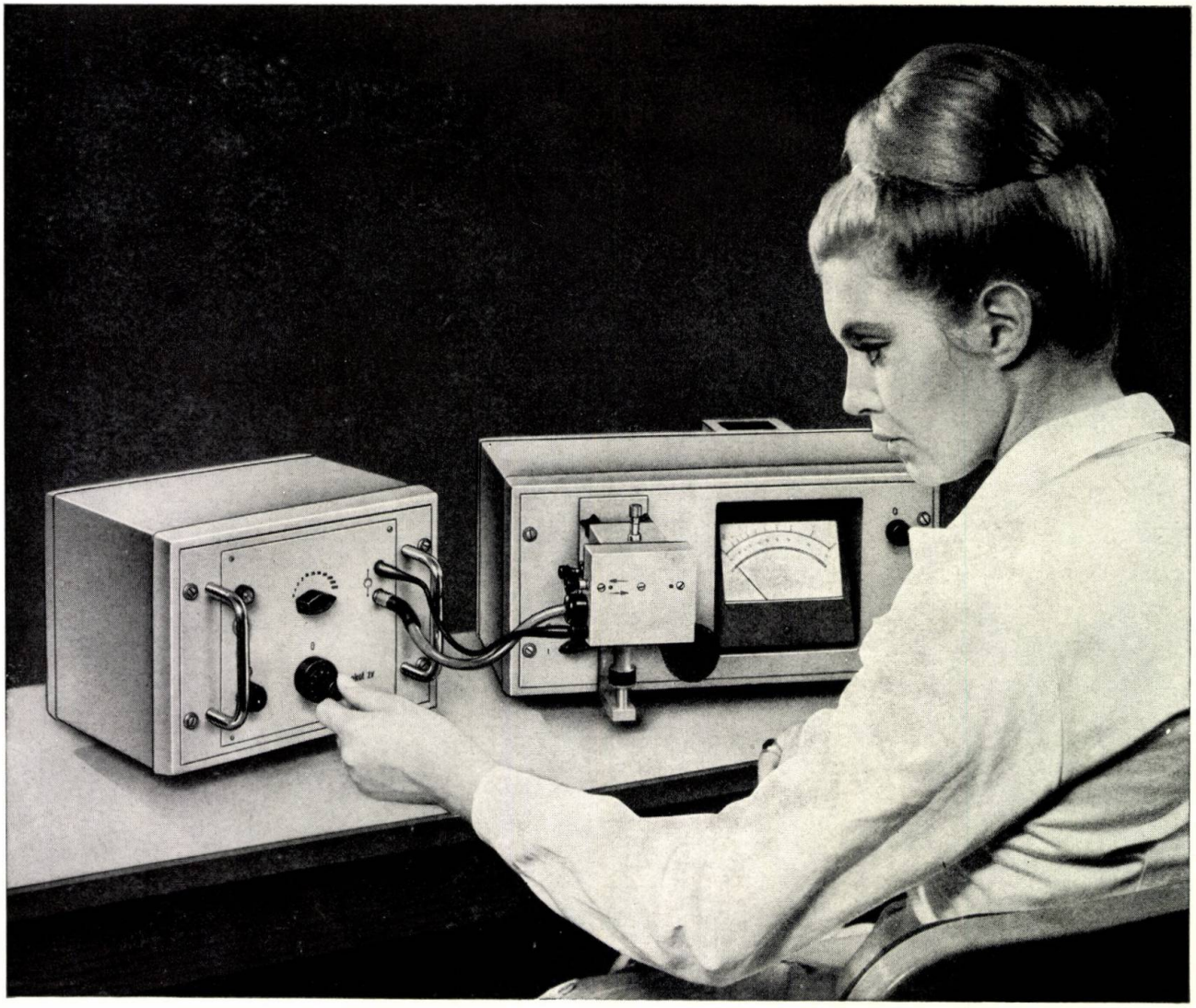
RAPIDO

Exportator:
intermed-export-import,
Volkseigener Aussenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik,
DDR,—102, Berlin, Schicklerstr 5/7, P.O.B. 17.

NAGEMA

VĂ INVITĂM SĂ NE VIZITAȚI LA A 2-A EXPOZIȚIE INTERNAȚIONALĂ BUCUREȘTI, 15—24, OCTOMBRIE 1972, HALLA T.

PUBLICOM



Măsuri rapide—Rezultate sigure cu Spectrocolorimetrul nostru SPEKOL

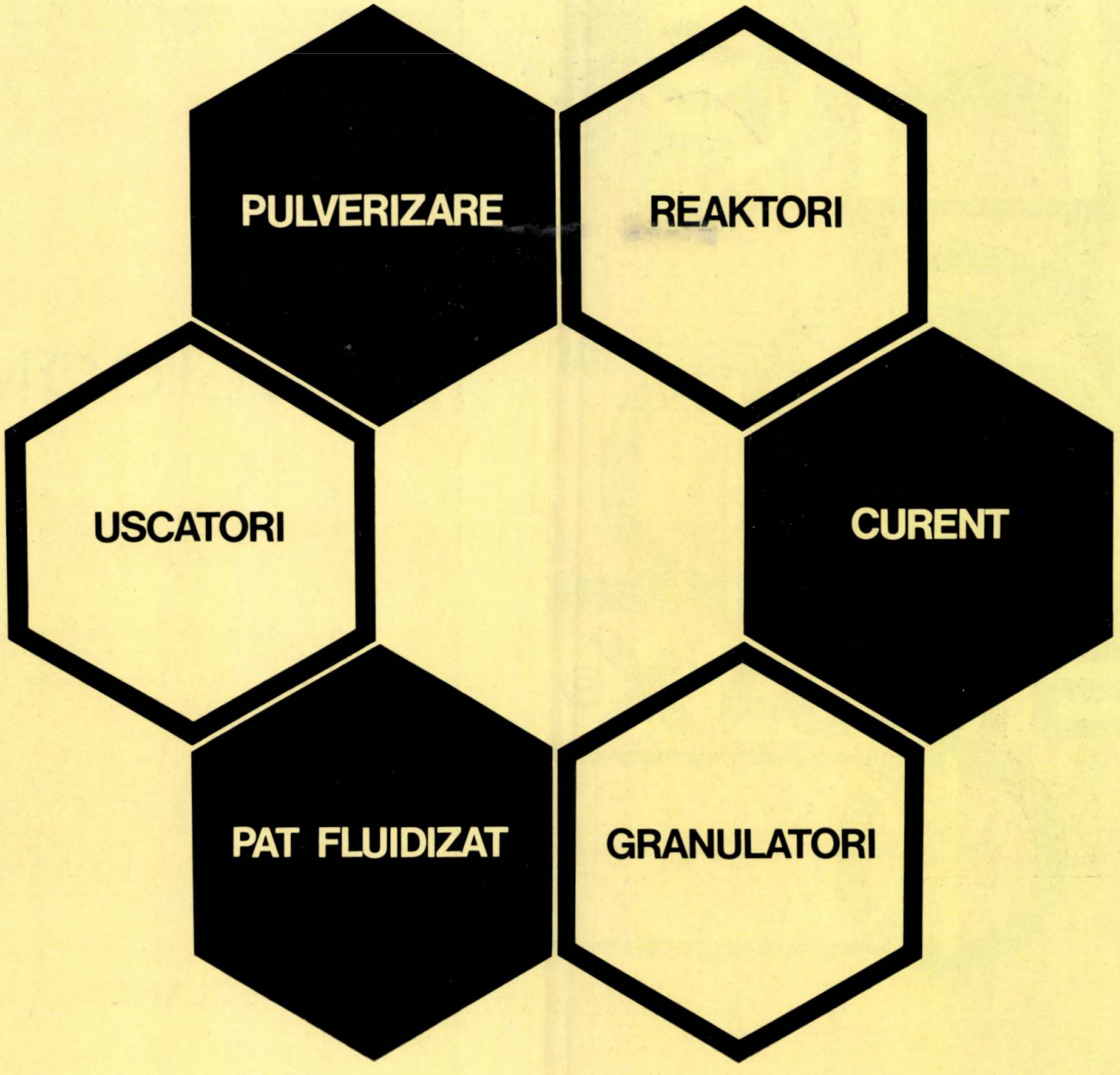
Simplu cu deservire comodă. Pentru analize de rutină în laboratoare clinice, chimice și altele. Lărgirea domeniului de aplicare prin dispozitivele auxiliare pentru măsurări de turbidimetrie, fluorescență și remisie, precum și pentru titrări cu determinarea fotometrică a punctului de virare. Livrabil și cu anexa pentru măsurarea extincției cu cuve cu lungimea drumului optic pînă la 5 cm, cu posibilități de măsurare de drumuri optice pînă la 60 cm prin extensia scalei cu ajutorul amplificatorului suplimentar corelat cu suportul de filtre și diafragma iris.

CARL ZEISS JENA

VEB Carl Zeiss JENA
Deutsche Demokratische Republik

La Tîrgul Internațional de la București în pavilionul RDG

PUBLICOM



NIRO ATOMIZER

Suspended Particle Processing

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Tel.: (01) 69 10 11 . Telegr.: Atomniro. Telex 15603

PUBLICOM

SIMAX®

CONDUCTE DE STICLĂ SIMAX®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică pe verticală, din masa de sticlă specială, borosilicat SIMAX®. Această sticlă prezintă o rezistență chimică și mecanică mare și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale. Parametrii tehnici și posibilitățile de folosire, și anume: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C, la creșterea temperaturii și 60°C, la scăderea temperaturii, fac posibilă utilizarea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, unde se transportă fluide.

Importator: TEHNOIMPORT C.P. 110—BUCUREȘTI
ROMCHIM, Bd. Dacia 13, BUCUREȘTI

Exportator: GLASSEXPORT A.G., Liberec, Cehoslovacia

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

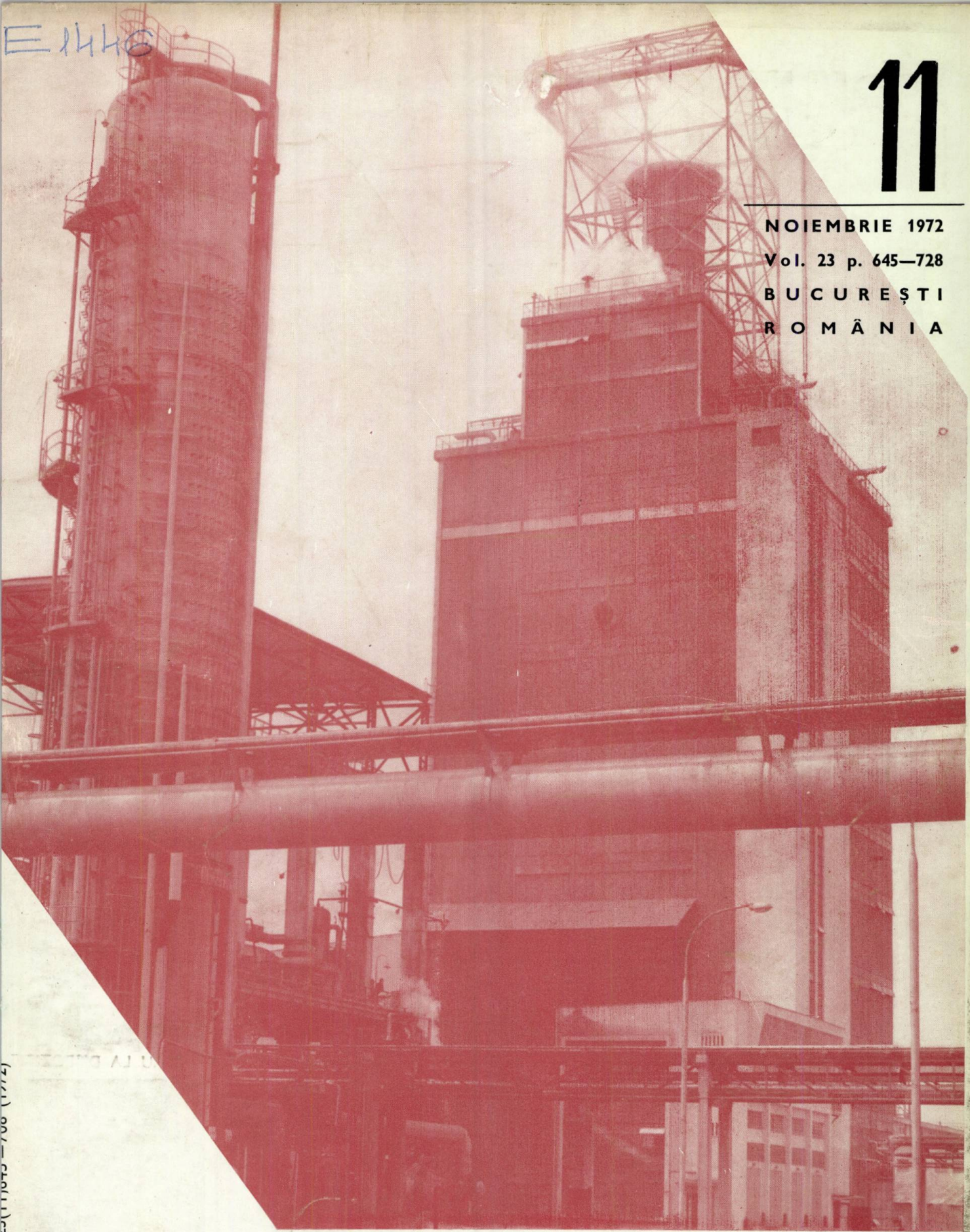
✧ *Moderne*

✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adrsée au marche roumain en pleine évolution

E 1446



11

NOIEMBRIE 1972

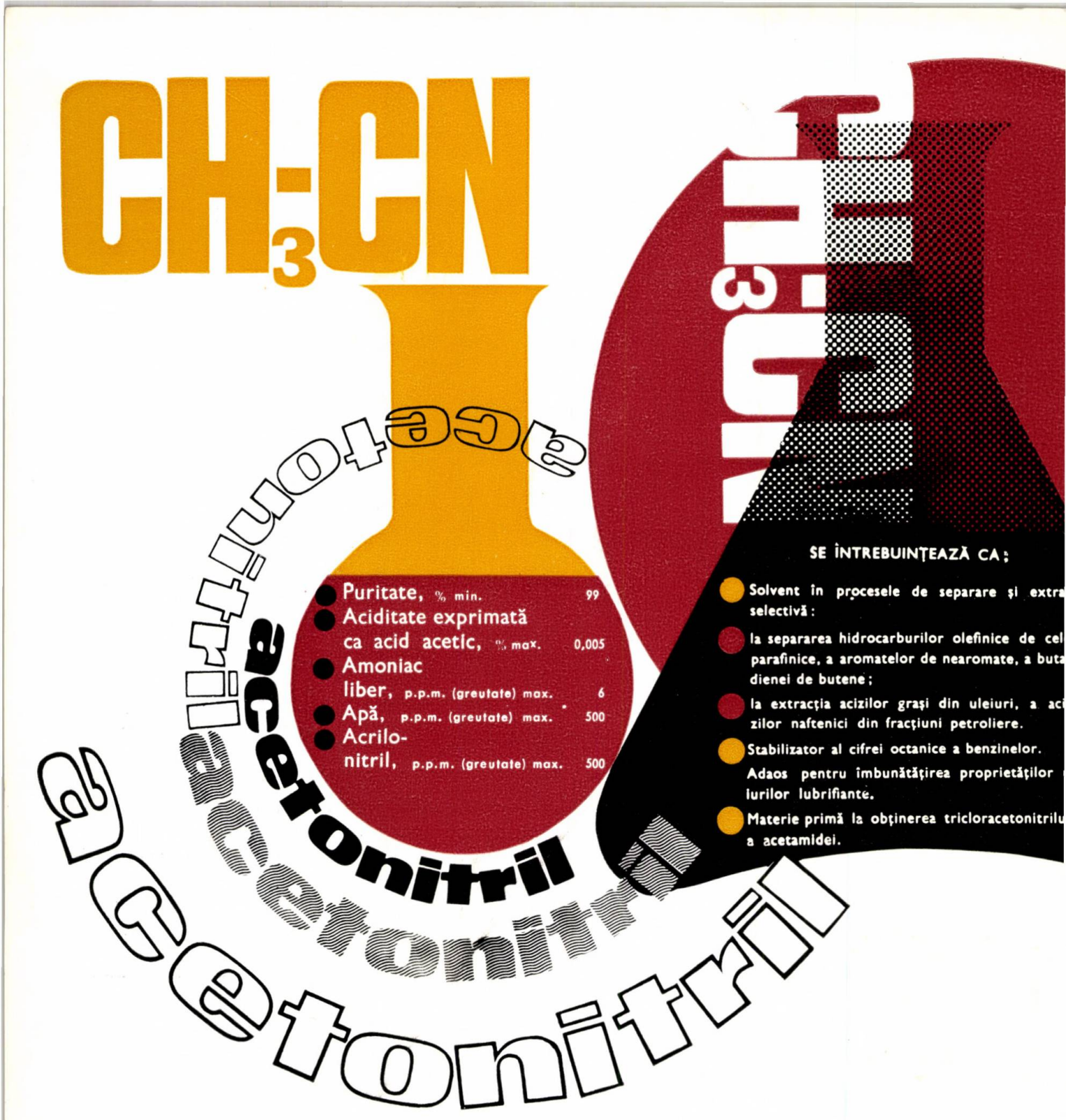
Vol. 23 p. 645—728

BUCUREȘTI

ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

CH_3CN



Puritate, % min.	99
Aciditate exprimată ca acid acetic, % max.	0,005
Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max.	6
Apă, p.p.m. (greutate) max.	500
Acrilo-nitril, p.p.m. (greutate) max.	500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- Solvent în procesele de separare și extra selectivă:
- la separarea hidrocarburilor olefinice de cel parafinice, a aromatelor de nearomate, a buta dienei de butene;
- la extracția acizilor grași din uleiuri, a aci zilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților lurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilu a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

COMBINATUL PETROCHIMIC—MUNICIPIUL PITEȘTI

Județul Argeș

Șoseaua Giurgiului nr. 127—Telefon 14150, Telex: 018236

Nr. 11
NOIEMBRIE
VOL. 23
1 9 7 2

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

* * *	645—646	Noi realizări în unitățile industriei chimice
M. FLORESCU	647—651	Metode și tehnici de prognoză folosite în analiza structurală a evoluției industriei chimice. II
C. A. COCIAȘU și AL. DUMITRESCU	652—659	Utilizarea izobutenei ca materie primă la fabricarea izoprenului
LUPȘA, C. BILEGAN, M. VANGHELOVICI	660—664	Contribuții privind comportarea derivaților funcționali ai alfa-acilaminoacizilor față de acizii minerali, acizii organici și anhidridele acestora
I. V. NICOLESCU și V. ALEVRA	665—667	Formarea stării active a catalizatorilor alumocromici și activitatea lor în reacția de dehidrodezalchilare a etilbenzenului
L. FILIPESCU	668—672	Studiul echilibrului în sistemul cuaternar $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NO_3^--Cl^--H_2O$
A. CORNEA și T. SEGĂRCEANU	673—677	Extracția indiului și staniului din electrolitul de la rafinarea plumbului brut
A. ALOMAN și R. PASCU	678—680	Diagrame pentru procesul de obținere a monocristalelor de germaniu prin metoda tragerii din topitură
M. IVĂNESCU și AL. SOCEANU	681—686	Simularea numerică a unei coloane de fracționare
A. PAVEL	687—690	Criterii pentru stabilirea corespondenței mărcilor de oțeluri
M. BULĂCEANU	691	Aspecte din activitatea de standardizare internațională și națională în domeniul industriei chimice

PROGRESE ÎN CHIMIE
692

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
697

DOCUMENTARE
704

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE
BORZEŞTI

Pune la dispoziţia firmelor interesate

MONOMETILAMINA

DIETILAMINA

TRIETILAMINA

IZOPROPILAMINA

MONOMETILAMINA

DIMETILAMINA

TRIMETILAMINA

sub formă anhidră şi soluţie

ALCHILAMINE

Cererile dvs. de ofertă ca şi orice detalii necesare informării dvs., vă rugăm a le adresa reprezentanţilor noştri pentru străinătate, din:

ROMÂNIA: « CHIMIMPORT » — Întreprindere de Stat pentru Comerţul Exterior — Bucureşti — 10, Bd. Republicii — Telefon 16.45.80, Telex: 184—185

ANGLIA: ARCODE Ltd. — London E.C. 3 Plantation House — Mincing Lane Telefon — 01 — 62370774 Telegrama — Tenchim London E.c. 3 Telex — 883476

FRANŢA: DECOFRA — 22 Rue d'Agnesseau Paris 8e Telex — 28598 Decochim Telefon — 2652627 — 2652720

ITALIA: ROMITAL S.r.l. — 20032 CORMANO— MILANO Via Dei Giovi, 6 Telex — 31451 Telefon — 9295221 — 9295331

R. F. a GERMANIEI: CONTI — CHEMIE — G.m.b.H. Zürich Haus am Opernaplatz Frankfurt/Main Telex — 414846 Telefon 723454

precum şi tuturor secţiunilor economice ale ambasadei ROMANIEI din ţara dvs. sau direct la G.I.P. BORZEŞTI-DIRECŢIA COMERCIALĂ

cu utilizări în cele mai diverse domenii

- fabricarea insecticidelor şi insectofungicidelor (Sevin, Vapam, Macarbam, Ziram, Tiram, Monouram, Schradon, Dimefox, Simazin etc).
- fabricarea solvenţilor (N-metil — 2 — pirolidonă, mono- şi dimetilformamidă, dimetilacetilamidă etc.);
- intermediari la fabricarea medicamentelor (Meperidonă, analgezice, fabricarea cofeinei, clorură de colină etc.);
- fabricarea detergenţilor anionici şi schimbătorilor de ioni;
- agenţi emulgatori;
- fabricarea coloranţilor (intermediari de alizarină, acid « METIL G »);
- polimeri şi catalizatori de polimerizare, fibre chimice etc.;
- substanţe fotografice;
- acceleratori de vulcanizare din seria ditiocarbamaţilor;
- fabricarea sărurilor de amoniu cuaternare;
- inhibitori de coroziune etc.;

Transportul se execută atît cu cisternele vînzătorului, cît şi cu mijloacele de transport puse la dispoziţie de către cumpărător.

BORZESTI

Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej — Jud. Bacău — Romania
Telex 021518 • Telefon 1400; 1401

CONTENTS

* * *

Editorial 645

M. FLORESCU

Prognosis Methods and Techniques Used in the Structural Analysis of Chemical Industry Evolution 647

C. A. COCIAȘU AL. DUMITRESCU

The Use of Isobutene as Raw Materials for Isoprene Obtention..... 652

I. LUPȘA, C. BILEGAN, M. VANGHELOVICI

Contributions Concerning the Behaviour of the Functional Derivates of Alpha-Acylaminoacids to the Mineral and Organic Acids and Their Anhydrides 660

I. V. NICOLESCU, V. ALEVRA

The Formation of the Active State of Alumo-Chromic Catalysts and Their Activity in the Ethylbenzene Dehydrodealkylation Reaction 665

L. FILIPESCU

Studying the Equilibrium in the Quaternary System $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NO_3^-$ — $-Cl^--H_2O$ 668

A. CORNEA, T. SEGĂRCEANU

Indium and Tin Extraction from the Electrolyte from Rough Lead Refining 673

A. ALOMAN, R. PASCU

Diagrams for the Germanium Monocrystal Obtention Process by the Melt Drawing Method 678

M. IVĂNESCU, AL. SOCEANU

The Numerical Simulation of a Fractionating Column 681

A. PAVEL

Criteria for Establishing the Correspondence of Steel Marks..... 687

OSZTÁLYOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR

I. Lupșa, C. Bilegan, M. Vanghelovici: **Contributions Concerning the Behaviour of the Functional Derivates of Alpha-Acylaminoacids to the Mineral and Organic Acids and Their Anhydrides**

The isolated observations of some research workers completed with the personal ones lead to the conclusions that the different functional derivates of alphaminoacids become cyclisized to oxazolones under the action of the same agents as the respective free acids. As new variants of the same synthesis methods, such transformations widen and generalize the utilization possibilities for preparatory purposes. Under special conditions, the action of acylation agents can be practically directed, however, exclusively towards simple acylation.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 660
D.C. 547.965

I. V. Nicolescu, V. Alevra: **The Formation of the Active State of Alumo-Chromic Catalysts and Their Activity in the Ethylbenzene Dehydrodealkylation Reaction**

The influence has been studied of the properties of the support on the activity and selectivity of alumo-chromic catalysts in the dehydrodealkylation reaction of ethylbenzene at atmospheric pressure in hydrogen medium.

To obtain the formation on the surface of catalysts of two differentiated active states, the catalysts have been previously treated in two different ways, namely in hydrogen or in reaction mixture: hydrogen + ethylbenzene.

The variation in the product distribution in liquid catalysts, namely: benzene, toluene, styrene proves that activity and selectivity differences exist both in relation with alumina support genesis and with the different way of pretreating the catalyts.

The determination of the valence state of chromium ions on the catalyst surface has shown that no ions of Cr^{+5}/g of catalyst exist and that the oxidation degree of the surface (% Cr^{+6}/g of catalyst) is in direct relation with the catalytic activity.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 665
D.C. 66.097.3:66.095.254

L. Filipescu: **Studying the Equilibrium in the Quaternary System $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NO_3^--Cl^--H_2O$**

The equilibrium in the quaternary system $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NO_3^--Cl^--H_2O$ has been studied at a temperature of 25 and 80°C. In order to trace the isotherms and isohydres of the system the following ternary systems have been additionally studied: $KCl - KNO_3 - H_2O$; $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - (C_2H_5)_3NH \cdot NO_3 - H_2O$; $KNO_3 - (C_2H_5)_3NH \cdot NO_3 - H_2O$ and $KNO_3 - (C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$.

In the time interval studied, KNO_3 and $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ form the "stable pair" of salts of the reciprocal system.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 668
D.C. 541.123.4

A. Cornea, T. Segărceanu: **Indium and Tin Extraction from the Electrolyte from Rough Lead Refining**

The paper presents the results of the application of the liquid-liquid extraction technique to the processing of an exhausted electrolyte which contains Pb, In, Sn, Zn in H_2SiF_6 medium, using as solvent HDEHP in refined lamp oil solutions. Following the recovery of indium, tin and their separation from lead and zinc, there have been studied the extraction, washing and re-extraction operations as a function of time and number of phase contacting gradients, of solvent concentration and the nature of the washing agent.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 673
D.C. 669.443.22

A. Aloman, R. Pascu: **Diagrams for the Germanium Monocrystal Obtention Process by the Melt Drawing Method**

The paper contains an analysis of the parameters of the drawing process of monocrystals from the melt. On the basis of the relation between the main parameters at thermic equilibrium, the following diagrams have been traced:

$$v = f\left(r, \frac{\Delta T}{\Delta x}\right) \quad T - T_0 = \text{const.}$$

and

$$T - T_0 = f\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}, v\right)_r = \text{const.}$$

These diagrams have been built for the variation of the parameters in a wide value interval, the necessary calculus being made with an electronic computer. Experimentally checked, the diagrams are necessary for choosing the optimum parameters of the germanium monocrystal drawing process in order to design, regulate and automatize the installations.

Rev. Chim., **23**, nr. 11, 1972, p. 678
D.C. 669.783:532.78

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Передовая статья 645

М. ФЛОРЕСКУ

Методы и техники прогноза применямые в структуральном анализе эволюции химической. промышленности. II. 647

К. А. КОЧИАШУ, Ал. ДУМИТРЕСКУ

Применение изобутена н качестве сырья для получения изопрена 652

И. ЛУПША, К. БИЛЕГАН, М. ВАНГЕЛОВИЧ

К вопросу поведения функциональных производных альфы-ациламинокислот сравнительно с минеральными кислотами, с органическими кислотами и с их ангидридами 660

И. В. НИКОЛЕСКУ, В. АЛЕВРА

Образование активного состояния глиноземохромовых катализаторов и их действие в реакции дегидродезалкилирования этилбензола 665

Л. ФИЛИПЕСКУ

Изучение равновесия в четвертичной системе $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NO_3^--Cl^--H_2O$. 668

А. КОРНЯ, Т. СЕГЭРЧАНУ

Экстракция индия и олова из электролита рафинирования неочищенного свинца..... 673

А. АЛОМАН, Р. ПАСКУ

Диаграммы для процесса получения монокристаллов германия методом извлечения из расплава 678

М. ИВЭНЕСКУ, АЛ. СОЧАНУ

Числовое симулирование фракционной колонны..... 681

А. ПАВЕЛ

Критерии по установлению соответствия марок стали 687

И. Лупша, К. Билеган, М. Вангелович: **К вопросу поведения функциональных производных альфы — ациламинокислот сравнительно с минеральными кислотами, с органичсксими кислотами и с их ангидридами**

Отдельные наблюдения других исследователей, пополненые собственными, приводят к заключению что различные функциональные производные альфы-ациламинокислот поддаются циклизации оксазолонам под влиянием таких же агентов как и у соответствующих свободных кислотах. В качестве новых вариантов одного и того же метода синтеза, такие изменения расширяют и обобщают возможности их применения для подготовки. В особых условиях действие агентов ацилирования может быть направлено практически только до простого ацилирования.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 660
Д.К. 547.965

И. В. Николеску, В. Алевра: **Образование активного состояния глиноземохромовых катализаторов и их действие в реакции дегидродезалкилирования этилбензола**

В работе изучается влияние свойств основы на действие и на селективность глиноземо-хромовых катализаторов в реакции по дегидродезалкилированию этилбензола при атмосферном давлении в водородной среде. Для образования на поверхности катализаторов некоторых отличительных активных состояний, катализаторы были предварительно обработаны двумя различными способами, а именно, в водороде или в реакционной смеси: водород + этилбензол. Изменение распределения продуктов из жидкого катализата а именно: бензола, толуола, стирола, доказывает что между катализаторами существует разница в отношении действия и селективности, как с точки зрения происхождения глиноземной основы, так и с точки зрения отношения с различным способом предварительной обработки катализаторов. Определение состояния валентности ионов хрома с поверхности катализатора показало что не имеются ионы хрома C^{+5}; степень окисления поверхности (% Cr^{+6}/g катализатор) находится в прямом отношении с каталитической деятельностью.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 665
Д.К. 66.097.3 : 66.095.254

Л. Филипеску: **Изучение равновесия в четвертичной система $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NO_3^--Cl^--H_2O$.**

Равновесие в четвертичной системе $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NO_3^--Cl^--H_2O$ было изучено при температуре в 25 и в 80°C. Для наведения изотерм и изогидр системы, изучали дополнительно третичные системы $KCl-KNO_3-H_2O$; $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl-(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3-H_2O$; $KNO_3-(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3-H_2O$; $KNO_3-(C_2H_5)_3NH \cdot Cl-H_2O$.
В изученном интервале температур KNO_3 и $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ образует «устойчивую пару» солей взаимной системы.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 668
Д.К. 541.123.4

А. Корня, Т. Сегэрчану: **Экстракция индия и олова из электролита рафинирования неочисченного свинца.**

В работе приводятся результаты применения способа экстракции жидкость-жидкость при переработке истощенного электролита который содержит Pb,Jn, Sn, Zn в среде H_2SiF_6 применяя в качестве растворителя HDEHP в очищенных растворах керосина. Преследуя рекуперацию индия, олова и отделение их от свинца и цинка изучали операции по экстракции, промывке и повторной экстракции в зависимости от времени и числа ступеней контакта фаз, концентрации растворителя и характера промывного агента.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 673
Д.К.

А. Аломан, Р. Паску: **Диаграммы для процесса получения монокристаллов германия методом извлечения из расплава**

В работе приводится анализ параметров процесса извлечения монокристаллов из расплава. На основание отношения между основными параметрами при термическом равновесии наносятся диаграммы

$$v = f\left(r, \frac{\Delta T}{\Delta x}\right) T - T_0 = \text{конст.}$$

$$T - T_0 = f\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}, v\right) r = \text{конст.}$$

Они составляются для изменения параметров в широком интервале величин, необходимые расчеты производятся на электронной машине. Диаграммы проверенные опытно необходимы для выбора оптимальных параметров для процесса извлечения монокристаллов германия для проектирования, регулировки и автоматизации установок.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 678
Д.К. 669.783 : 532.76

INHALT

* * *

Leitartikel **645**

M. FLORESCU

Methoden und Verfahren der Prognose in der strukturellen Analyse der Entwicklung der Chemieindustrie. II. **647**

C. A. COCIAȘU, AL. DUMITRESCU

Verwendung der Isobuthene als Rohstoff für die Herstellung des Isoprens **652**

I. LUPȘA, C. BILEGAN, M. VANGHELOVICI

Beiträge in bezug auf das Verhalten der funktionellen Derivate der Alpha-Azylaminosäuren gegenüber mineralischen Säuren, organischen Säuren und deren Anhydriden **660**

I. V. NICOLESCU, V. ALEVRA

Herbeiführung des aktiven Zustands der Al—Cr—Katalysatoren und deren Wirkung in der Dehydrodealkylierungsreaktion des Äthylbenzols **665**

L. FILIPESCU

Untersuchung des Gleichgewichts im quaternären System $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NO_3^--Cl^--H_2O$ **668**

A. CORNEA, T. SEGĂRCEANU

Gewinnung des Indiums und des Zinns aus dem Elektrolyt von der Raffination des Rohbleis **673**

A. ALOMAN, R. PASCU

Diagramme für den Bereitungsprozess der Mikrokristalle aus Germanium durch das Verfahren der Schmelzeentziehung **678**

M. IVĂNESCU, AL. SOCEANU

Nummerische Simmulation einer Fraktionierkolonne **681**

A. PAVEL

Kriterien zur Korrespondenzbestimmung der Stahlmarken **687**

I. Lupșa, C. Bilegan, M. Vanghelovici: **Beiträge in bezug auf das Verhalten de funktionellen Derivate der Alpha-Azylaminosäuren gegenüber mineralischen Säuren, organischen Säuren und deren Anhydriden**

Einzelne Beobachtungen verschiedener Forscher, vervollständigt durch eigene Untersuchungen, führten zur Schlussfolgerung, dass verschiedene funktionelle Derivate der Alpha-Azylaminosäure unter Einwirkung der gleichen Agentien, wie auch die betreffenden freien Säuren, zu Oxazolane zyklisiert werden können. Als neue Variante der gleichen Synthesemethode, erweitern und verallgemeinern diese Umwandlungen die Verwendungsmöglichkeiten für Bereitungszwecke. Unter besonderen Bedingungen kann die Wirkung der Azylieragentien jedoch praktisch ausschliesslich auf die einfache Azylierung gesteuert werden.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 660
D.K. 547.965

I. V. Nicolescu, V. Alevra: **Herbeiführung des aktiven Zustands der Al — Cr — Katalysatoren und deren Wirkung in der Dehydrodealkylierungsreaktion des Äthylbenzols**

Es wird der Einfluss der Eigenschaften des Trägerstoffs auf die Wirkung und Selektivität der Al — Cr — Katalysatoren in der Dehydrodealkylierungsreaktion des Äthylbenzols bei atmosphärischen Druck in Wasserstoffmedium untersucht.

Die Herbeiführung eines differenzierten Zustands auf der Oberfläche der Katalysatoren wurde durch die Vorbehandlung der Katalysatoren durch zwei Verfahren erzielt: in Wasserstoff oder im Reaktionsgemisch Wasserstoff + Äthylbenzol.

Die unterschiedliche Verteilung der Erzeugnisse im flüssigen Katalysator u.z. Benzol, Toluol, Styrol, beweist, dass es zwischen den Katalysatoren ein Unterschied in Wirkung und Selektivität sowohl im Verhältnis zur Bildung des Alumiumoxydträgers, wie auch im Verhältnis zur unterschiedlichen Vorbehandlung der Katalysatoren gibt.

Die Bestimmung des Valenzzustandes der Chromione auf der Oberfläche der Katalysatoren ergab, dass es keine Cr^{+5} — Ionen gibt; der Oxydationsgrad der Oberfläche (% Cr^{+6}/g Katalysator) steht im direkten Verhältnis zur katalytischen Tätigkeit.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 665
D.K. 66.097.3:66.095.254

L. Filipescu: **Untersuchung des Gleichgewichts im quaternären System $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NO_3^--Cl^--H_2O$**

Das Gleichgewicht im quaternären System $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NO_3^--Cl^--H_2O$ wurde bei einer Temperatur von 25 und 80°C untersucht. Für die Aufzeichnung der Isothermen und Isohydren des Systems wurde zusätzlich die ternären Systeme: $KCl-KNO_3-H_2O$; $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl-(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3-H_2O$; $KNO_3-(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3-H_2O$ und $KNO_3-(C_2H_5)_3NH \cdot Cl-H_2O$ untersucht. Im untersuchten Temperaturbereich bilden KNO_3 und $(C_2H_5)_2-HN \cdot Cl$ das „stabile Paar" von Salzen im wechselseitigen System.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 668
D.K. 541.123.4

A. Cornea, T. Segărceanu: **Gewinnung des Indiums und Zinns aus dem Elektroly von der Raffination des Rohbleis**

Die Arbeit umfasst die Ergebnisse der Anwendung des Extraktionsverfahrens flüssig-flüssig bei der Verarbeitung eines erschöpften Elektrolyts, das Ph, In, Sn, Zn im H_2SiF_6-Medium enthält. Als Lösungsmittel wurde HDEHP in raffinierter Leuchtöl-Lösung verwendet. Im Hinblick auf die Wiedergewinnung des Indiums und des Zinns und deren Trennung vom Blei und Zink wurden die Extraktions-, Wasch- und Wiederextraktionsoperationen im Verhältnis zur Dauer und der Zahl der Phasenkontaktstufen, der Lösungsmittelkonzentration und der Art des Waschmittels untersucht.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 673
DK. 669.443.22

A. Aloman, R. Pascu: **Diagramme für den Bereitungsprozess der Mikrokristalle aus Germanium durch das Verfahren der Schmelzeentziehung**

Die Verfasser analysieren die Parameter des Entziehungsprozesses der Mikrokristalle aus der Schmelze. Aufgrund der Beziehung zwischen den Hauptparametern im Wärmegleichgewicht werden folgende Diagramme aufgezeichnet:

$$v = f\left(r, \frac{\Delta T}{\Delta x}\right) T - T_0 = \text{konst.}$$

und

$$T - T_0 = f\left(\frac{\Delta T}{\Delta x} v\right)_r = \text{konst.}$$

Die Diagramme gelten für die Veränderung der Parameter in einem breiten Wertebereich, die notwendigen Berechnungen wurden mit Hilfe eines elektronischen Rechners vorgenommen. Die durch Versuche bestätigten Diagramme sind für die Wahl der optimalen Parameter des Ziehprozesses der Germanium-Mikrokristalle, für den Entwurf, die Reglung und Automation der Anlagen notwendig.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 678
D.K. 669.783:532.78

SOMMAIRE

* * *

Editorial 645

M. FLORESCU

Méthodes et techniques de prévision utilisées dans l'analyse structurale de l'évolution de l'industrie chimique 647

C. A. COCIAŞU, AL. DUMITRESCU

L'utilisation de l'isobutène en tant que matière première pour l'obtention de l'isoprène 652

I. LUPŞA, C. BILEGAN, M. VANGHELOVICI

Contributions concernant le comportement des dérivés fonctionnels et des alpha-acylaminoacides à l'égard des acides minéraux, des acides organiques et des anhydrides de ceux-ci 660

I. V. NICOLESCU, V. ALEVRA

Formation de l'état actif des catalyseurs alumochromiques et leur activité dans la réaction de déhydrodésalkylation de l'éthylbenzène 665

L. FILIPESCU

Etude de l'équilibre dans le système quaternaire $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NO_3^- - Cl^- - H_2O$ 668

A. CORNEA, T. SEGĂRCEANU

Extraction de l'indium et de l'étain de l'électrolyte résulté du raffinage du plomb brut 673

A. ALOMAN, R. PASCU:

Diagrammes pour le processus d'obtention des monocristaux de germanium par la méthode de l'étirage de la coulée 678

M. IVĂNESCU, AL. SOCEANU

Simulation numérique d'une colonne de rectification..... 681

A. PAVEL

Critères pour l'établissement de la correspondance des marques d'acier.... 687

I. Lupşa, C. Bilegan, M. Vanghelovici: **Contributions concernant le comportement des dérivés fonctionnels et des alpha-acylaminoacides à l'égard des acides minéraux, des acides organiques et des anhydrides de ceux-ci**

Des observations isolées effectuées par d'autres chercheurs, complétées par celles des auteurs permettent de conclure que les différents dérivés fonctionnels des alpha-acylaminoacides se laissent cyclisés aux oxazolones, sous l'action des mêmes agents que les acides libres respectifs. En tant que nouvelles variantes de la même méthode de synthèse, de telles transformations élargissent et généralisent les possibilités d'utilisation à des fins de préparation. Dans des conditions spéciales, l'action des agents d'acylation peut, toutefois, être pratiquement dirigée vers la simple acylation.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 660
C.D. 547.965

I. V. Nicolescu, V. Alevra: **Formation de l'état actif des catalyseurs alumochromiques et leur activité dans la réaction de déhydrodésalkylation de l'éthylbenzène**

On étudie l'influence des propriétés du support sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs alumochromiques dans la réaction de déhydrodésalkylation de l'éthylbenzène, à la pression atmosphérique en milieu d'hydrogène.
En vue de la formation à la surface des catalyseurs de deux états actifs différenciés, les catalyseurs ont été traités au préalable de deux manières différentes, à savoir dans l'hydrogène ou en milieu de réaction: hydrogène + éthylbenzène.
La variation de la distribution des produits du catalyseur liquide – benzène, toluène, styrène – prouve qu'il existe entre les catalyseurs des différences d'activité et de sélectivité tant en rapport de la genèse du support d'alumine qu'en rapport de la manière différente de pré-traitement des catalyseurs.
La détermination de l'état de valence des ions de chrome à la surface des catalyseurs a montré qu'il n'existe pas d'ions de Cr^{+5}; le degré d'oxydation de la surface (% Cr^{+6}/g de catalyseur) est en relation directe avec l'activité catalytique.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 665
C.D. 66.097.3 : 66.095.254

L. Filipescu: **Etude de l'équilibre dans le système quaternaire $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NO_3^- - Cl^- - H_2O$**

L'équilibre dans le système quaternaire $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - NO_3^- - Cl^- - H_2O$ a été étudié à la température de 25 et 80°C. Pour tracer les isothermes et les isohydres du système, on a étudié en plus les systèmes ternaires: $KCl - KNO_3 - H_2O$; $(C_2H_5)_3 NH . Cl - (C_2H_5)_3 NH . NO_3 - H_2O$; $KNO_3 - (C_2H_5)_3 NH . NO_3 - H_2O$ et $KNO_3 - (C_2H_5)_3NH . Cl - H_2O$.
Dans l'intervalle de température étudié, KNO_3 et $(C_2H_5)_3 NH . Cl$ forment la "paire stable,, de sels du système réciproque.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 668
C.D. 541.123.4

A. Cornea T. Şărceanu: **Extraction de l'indium et de l'étain de l'électrolyte résulté du raffinage du plomb brut**

L'article présente les résultats de l'application du procédé d'extraction liquide-liquide à la transformation d'un électrolyte épuisé qui contient du Pb, de l'In, du Sn, du Zn en milieu de H_2SiF_6, en utilisant comme dissolvant le HDEHP en solutions de pétrole lampant raffiné. En suivant la récupération de l'indium, de l'étain et la séparation de ceux-ci du plomb et du zinc, on a étudié les opérations d'extraction, de lavage et de réextraction, en fonction du temps et du nombre de degrés de contact des phases, de la concentration du dissolvant et de la nature de l'agent de lavage.

Rev. Chim. **23**, nr. **11**, 1972, p. **673**
C.D. 669.443.22

A. Aloman, R. Pascu: **Diagrammes pour le processus d'obtention des monocristaux de germanium par la méthode de l'étirage de la coulée**

L'article contient une analyse des paramètres du processus de l'étirage des monocristaux de la coulée. La relation entre les principaux paramètres à l'équilibre thermique permet de tracer les diagramme:

$$v = f\left(r, \frac{\Delta T}{\Delta x}\right) \quad T - T_0 = \text{const.}$$

et

$$T - T_0 = f\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}, v\right)_r = \text{const.}$$

Les diagrammes ont été construits pour la variation des paramètres dans un intervalle large de valeurs, les calculs nécessaires étant effectués par une calculatrice électronique. Les diagrammes, vérifiés par voie expérimentale, sont nécessaires pour le choix des paramètres optimums du processus de l'étirage des monocristaux de germanium, en vue de la projection, du réglage et de l'automatisation des installations.

Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 678
C.D. 669.783.532.78

NOI REALIZĂRI ÎN UNITĂȚILE INDUSTRIEI CHIMICE

Pe măsură ce ne apropiem de finele anului, întrecerea socialistă în întîmpinarea celei de a XXV-a Aniversări a Republicii devine mai amplă, mai puternică, concretizîndu-se în realizări de mare importanță pentru înfăptuirea planului cincinal înainte de termen.

Obținerea unor cantități tot mai mari de produse, cu aceleași instalații, constituie o preocupare de prim ordin pentru chimiștii de pe platforma industrială Borzești. Pînă acum, la multe instalații s-a depășit simțitor capacitatea proiectată. Ca urmare, în 9 luni din acest an s-a obținut o producție suplimentară în valoare de peste 60 mil. lei. S-au putut astfel livra beneficiarilor interni și externi, peste prevederile planului, cantități însemnate de sodă caustică, fenol, acetonă, hexacloran, clorură de aluminiu etc.

O atenție deosebită se acordă aici îmbunătățirii proceselor tehnologice. În secția antidăunători — condiționare, de pildă, a fost pus la punct un sistem de distilare mult simplificat față de cel existent în această instalație și altele similare, sistem realizat în întregime cu materiale și utilaje din țară. Aici se obține acidul monocloracetic avînd o concentrație de 99,3—99,6% față de 83—87% obținută anterior.

Chimiștii de la Borzești pun la dispoziția agriculturii 15 produse fitofarmaceutice cu caracteristici superioare dintre care amintim: pinetoxul, clorura etil mercurică, hexacloranul, duplitoxul. Cercetările în acest sector se îndreaptă spre realizarea produselor cu toxicitate redusă a căror aplicare să permită obținerea unei eficiențe economice ridicate.

Platforma industrială Rîmnicu Vîlcea s-a îmbogățit cu o nouă unitate — Uzina de utilaj chimic și forjă — intrată în funcțiune cu 9 luni înainte de termen. Pentru început aici se realizează schimbătoare de căldură pînă la presiunea de 40 atm, evaporatoare, rezervoare, separatoare. La Grupul industrial de chimie Rîmnicu Vîlcea se remarcă activitatea prodigioasă a inovatorilor care se situează pe primul plan al întrecerii socialiste. Numai din inovațiile puse în practică aici s-au realizat în acest an peste un milion de lei economii. Printre ultimile realizări ale inovatorilor de la Rîmnicu Vîlcea amintim: „dispozitivul pentru amplasat plăcile pentru transportoare de var" care va aduce economii antecalculate de 480 000 lei; „mașina de turnat centrifugal compoziții la cuzineți" și „noua modalitate de confecționare a corpurilor de supape pentru compresoare". În atenția inginerilor și tehnicienilor se află și acțiunea de autoutilare. Astfel, la atelierele proprii ale Grupului industrial de chimie Rîmnicu-Vîlcea se execută acum mai mult de jumătate din necesarul pieselor de schimb care înainte se importau. Printre piesele ce se execută aici se numără: segmenții din teflon și fontă, corpuri și membrane de supape pentru compresoare, piese de pompe, cuplaje pentru transmisii la turboreactoare, piese pentru celulele de electroliză și multe altele.

Continuînd seria succeselor din acest an, colectivul de la Grupul industrial de petrochimie Pitești a încheiat bilanțul primelor trei trimestre ale acestui an cu realizări remarcabile obținîndu-se în plus peste prevederi mari cantități de butadienă, benzen, negru de fum. Printre colectivele evidențiate se numără cele de la piroliză și negru de fum.

Pînă la finele lunii septembrie, din acest an, petrochimiștii și rafinorii de pe platforma de la Brazi au fabricat o producție marfă, peste plan, în valoare de aproape 50 mil lei. La producția marfă vîndută și încasată, prevederile au fost depășite cu circa 75 mil lei, rod al creșterii productivității muncii cu 9 300 lei peste plan, al unei bune organizări a producției și a muncii. Specialiștii de la Grupul industrial de petrochimie Ploiești adaugă la bilanțul bogat în realizări de producție, pe cele ale activității de concepție, obținute în laboratorul uzinal și în secțiile uzinei petrochimice. Au fost obținute noi sortimente de polietilenă cu caracteristici superioare care au adus beneficii de peste un milion lei; s-au fabricat catalizatori reducîndu-se astfel importul acestora cu aproape 250 000 lei anual. De asemenea, valorificarea apelor acide de la instalația de anhidridă ftalică sporește indicatorii de eficiență cu peste 900 000 lei anual.

Răspunzînd chemării de a milita cu consecvență pentru reducerea importului, specialiștii laboratorului uzinal de la Combinatul chimic din Tîrnăveni au încheiat lucrările legate de asimilarea unui nou produs: bicromatul de potasiu. Instalația urmează să intre în funcțiune pînă la finele acestui an. Obținerea bicromatului de potasiu va face posibilă asimilarea alaunului de crompotasiu, utilizat în industria pielăriei. Instalația pentru obținerea acestui produs se află în faza de proiect, elaborat în atelierul de specialitate al combinatului. Învățămintele desprinse din Conferința Națională a partidului au găsit un teren rodnic pentru materializare și la Combinatul de îngrășăminte azotoase Piatra Neamț. Ca urmare, planul pe 9 luni din acest an a fost îndeplinit cu 7 zile înainte de termen. Acest avans a creat posibilitatea să se realizeze suplimentar o producție globală și marfă de 16 mil și respectiv 12 mil lei.

Pe calea mobilizării rezervelor interne remarcăm rezultate deosebite. Introducerea unor scheme de reglare a debitelor de apă la condensatoare, introducerea filtrării fine precum și proiectarea, montarea și punerea în funcțiune a instalației de nitrocalcar, sînt doar cîteva din măsurile luate pentru realizarea unei producții sporite și de o calitate superioară. Așa a fost posibil să se dea peste plan însemnate cantități de uree și nitrocalcar.

Dovedindu-se cît se poate de eficientă, autodotarea cîștigă tot mai mult teren și în cadrul activității combinatului de la Piatra Neamț. Numai în opt luni din acest an aici s-au confecționat, cu mijloace proprii, aproape 200 t de utilaje diferite necesare producției. Printre ultimile realizări ale colectivului de aici se numără condensatorul de amoniac de 21 t, asimilarea treptei 4—5 a compresorului de gaz convertit, o cisternă de acid sulfuric, ventilatoare axiale pentru secția îngrășăminte, etc.

Cu un avans de 22 de zile a fost îndeplinit planul de producție pe nouă luni și la Combinatul de îngrășă-

minte cu azot din Tg. Mureș. Sporul de producție obținut, peste prevederile planului, însumează 33 mil. lei, concretizîndu-se într-o producție suplimentară de amoniac, oxigen tehnic și altele. În cinstea celei de a 25-a aniversări a Republicii, colectivul combinatului va realiza o producție, peste plan, care va atinge 38 mil lei. De altfel combinatul de la Tîrgu Mureș se dezvoltă în continuare. Aici se află în construcție 5 noi capacități de producție. Prima dintre fabrici a și început să producă. Este vorba de fabrica de argon tehnic care valorifică la un nivel superior gazele de expansie provenite din procesele tehnologice. Fabrica va produce argon asigurînd în întregime necesarul economiei naționale cu acest important produs. Avînd o puritate de 99,99%, argonul obținut la Tg. Mureș va fi competitiv pe piața mondială comparîndu-se cu cele mai bune produse similare.

Menținîndu-ne tot în sfera îngrășămintelor chimice subliniem două evenimente petrecute la Turnu Măgurele. Combinatul chimic din localitate a debutat pe piața externă cu un nou produs — azotatul de amoniu granulat — alăturîndu-se astfel altor unități care exportă acest sortiment. Tot aici se remarcă grija pentru combaterea poluării cu prafuri rezultate din măcinarea fosforitelor. Degajarea acestor prafuri a fost oprită prin montarea unor saci, special confecționați, la filtrele de la instalația de desprăfuire, care reține degajările ce se produceau.

Fruntașă în întrecerea socialistă din industria de medicamente, Fabrica de antibiotice din Iași a livrat, în primele trei trimestre ale acestui an, peste prevederi, 1 800 000 flacoane de diverse antibiotice și alte produse în vrac. Valoarea producției suplimentare realizate în acest timp se ridică la peste 20 mil lei, care se materializează în totalitate în produse cu desfacere asigurată. Printre ele amintim: producții suplimetare la penicilina G și derivați, streptomicină și derivați, aureociclină și derivați, vitamina B_{12} și derivați, tetracicline și derivați, eritromicină și derivați. Este de remarcat că sporurile de producție se realizează aproape exclusiv prin depășirea productivității muncii stabilite cu circa 2,7%, urmare a utilizării cu randament înalt a instalațiilor tehnologice și a forței de muncă.

Tot în sectorul industriei organice de sinteză remarcăm succesele deosebite ale colectivului uzinei „AZUR" din Timișoara care a realizat în 9 luni din acest an o producție marfă suplimentară de peste 50 mil lei. Acest lucru a permis livrarea, peste prevederile planului, a 2 500 t lacuri și vopsele, 200 t rășini și alte produse. Analiza întreprinsă în uzină a scos la iveală puternice rezerve interne capabile să contribuie la realizarea cincinalului în numai trei ani și șapte luni. Din măsurile eficiente aplicate în acest scop amintim montarea unei linii noi de finisare la secția de lacuri, ridicarea coeficientului de schimburi la secția nitrolacuri și săpun, ridicarea gradului de folosire a instalațiilor. Paralel cu îndeplinirea sarcinilor de producție, colectivul de la Azur pune un accent deosebit și pe diversificarea producției. Prin fructificarea potențialului de cercetare existent în uzină s-au obținut noi grunduri folosite în industria de mobilă, noi tipuri de rășini din seria rășinilor alchidice, lac de polizat lemnul și alte produse.

În mai puțin de patru ani și jumătate se preconizează realizarea planului cincinal și de către colectivul uzinei chimice „Sinteza" din Oradea. Productivitatea muncii cunoaște aici o dinamică crescîndă înregistrîndu-se, în septembrie de pildă, peste 6 500 lei pe salariat. Așa se face că aproximativ 75% din creșterea efectivă a producției se realizează pe seama acestui indicator.

Punerea în valoare a rezervelor interne de maximă eficiență va duce în 1975 la dublarea producției de la „Sinteza" față de acest an. În acest scop se folosesc intensiv capacitățile de producție, se adoptă noi tehnologii, crește coeficientul de schimburi pe total muncitori de la 1,8 în prezent la 2,2 în viitorii ani. Pe baza unor studii amănunțite specialiștii de la „Sinteza" și-au propus să devanseze termenele de punere în funcțiune a noilor capacități după cum urmează: cu 6 luni secția de acid izoftalic, cu nouă luni la acidul benzoic, cu 3 luni la acidul salicilic și acetilo-salicilic.

Prin creșterea indicilor de utilizare intensivă și extensivă a capacităților de producție, prin reducerea consumului de materii prime și materiale, se preconizează realizarea în anul viitor a 672 000 lei economii, iar în 1975 a 1 744 000 lei. Alte măsuri se referă la: lărgirea bazei de materii prime prin valorificarea deșeurilor, respectiv a nămolului roșu rezultat din prelucrarea bauxitei; captarea hidrogenului sulfurat de la instalația de fabricare a produselor organo-fosforice și folosirea lui în scopuri industriale; captarea bioxidului de sulf etc. În aceași ordine de idei, amintim realizarea unei noi linii tehnologice pentru fabricarea unui nou sortiment de galben de crom, rezistent la lumină, după o tehnologie diferită de cea actuală; dezvoltarea capacității de producție a halogenurilor de alchil (clorură de metil și etil) prin asimilarea unei tehnologii proprii. Activitatea de cercetare științifică vine tot mai mult în sprijinul producției. Datorită colaborării dintre ICECHIM și uzina de detergenți din Timișoara a fost asimilat recent un nou produs — emulgator pentru emulsii bituminoase. Uzina realizează în prezent peste 100 de detergenți și auxiliari folosiți în diverse ramuri de producție, precum și pentru uz gospodăresc.

În sprijinul dezvoltării industriei chimice vine și sectorul de fabricare a utilajelor. Numai uzinele din județul Brașov au livrat unităților chimice în acest an, suplimentar, utilaje tehnologice de aproape 25 mil lei. Contribuția cea mai însemnată a adus-o colectivul Uzinei de utilaj chimic Făgăraș. Aici au fost elaborate în ultimul timp studii care vin în sprijinul creșterii rapide a producției. Astfel, studiul privind organizarea atelierului de confecționat suporți metalici pentru emailare a determinat o sporire a acestor piese de la 800 la 1000 t/an fapt care contribuie la realizarea exemplară a angajamentelor în întîmpinarea celei de a 25-a aniversări a Republicii.

■ ■ ■

Mihail Florescu

METODE ŞI TEHNICI DE PROGNOZĂ FOLOSITE ÎN ANALIZA STRUCTURALĂ A EVOLUŢIEI INDUSTRIEI CHIMICE. II*

Conferinţa Naţională a Partidului Comunist Român din iulie 1972 a elaborat orientările şi liniile directoare pentru elaborarea prognozelor privind dezvoltarea economico-socială pînă în anul 1990.

În această etapă se propune depăşirea stadiului de ţară în curs de dezvoltare pentru a ne situa la nivelul ţărilor dezvoltate din punct de vedere economic.

„În elaborarea prognozei dezvoltării României pînă la sfîrşitul acestui secol se porneşte de la necesitatea de a realiza un puternic avînt al forţelor de producţie pe baza ştiinţei şi tehnicii moderne — temelia progresului general al societăţii — perfecţionarea continuă a relaţiilor de producţie şi a raporturilor dintre oameni, ridicarea nivelului de trai, de cunoaştere şi cultură a tuturor celor ce muncesc, adîncirea democraţiei socialiste, crearea condiţiilor pentru participarea activă a întregului popor la conducerea ţării, pentru afirmarea plenară a personalităţii umane, aplicarea în viaţă a principiilor eticii şi echităţii socialiste, satisfacerea tot mai deplină a necesităţilor de viaţă materiale şi spirituale ale întregului popor"**.

Plenara Comitetului Central din mai 1971 a hotărît elaborarea prognozelor privind evoluţia economico-socială, ca o strategie a dezvoltării pe termen lung, care face parte din programul de edificare a societăţii socialiste multilateral dezvoltate.

La elaborarea prognozei se porneşte de la necesitatea de a se realiza un puternic avînt al forţelor de producţie pe baza ştiinţei şi tehnicii moderne.

Accentul se pune pe dezvoltarea industriei pentru a se putea realiza un ritm mediu anual de creştere de 9—10%, şi o producţie globală în 1990 de 6—8 ori mai mare decît cea realizată în 1970. Totodată se modernizează structura industriei pentru a se asigura la sfîrşitul intervalului o pondere a industriei chimice şi a industriei constructoare de maşini de 55—60% din totalul producţiei industriale.

Pînă la mijlocul anului 1973 urmează a se realiza prognoza pe perioada 1976—1990 şi directivele privind planul cincinal 1976—1980 care va fi supus aprobării Congresului XI-lea a P.C.R. Obiectivele fundamentale strategice ale acestei activităţi sînt făurirea societăţii socialiste multilateral dezvoltate şi edificarea orînduirii comuniste în România, iar planul naţional unic urmează să asigure concentrarea tuturor forţelor materiale şi umane ale societăţii în vederea dezvoltării rapide a industriei, agriculturii, ştiinţei şi culturii.

Politica economică a partidului a plecat de la necesitatea concentrării specializării şi cooperării în producţie, pentru a se realiza unităţi industriale corespunzînd exigenţei revoluţiei tehnico-ştiinţifice moderne şi avînd o înaltă eficienţă economică.

La Conferinţa Naţională s-a stabilit constituirea Consiliului Suprem al Dezvoltării Economico-Sociale a României care urmează să dezbată orientările principale ale dezvoltării ţării, pe baza studiilor de prognoză de lungă durată. Prognozele, planurile cincinale şi planurile anuale constituie un tot unitar, întrucît prognozele reflectă modul de asigurare a mijloacelor înfăptuirii obiectivului strategic, planurile cincinale arată modul de realizare pe etape a planului general strategic, iar planurile anuale stabilesc obiectivele tactice.

Prognozele reprezintă de fapt baza programului general dezbătut la Conferinţa Naţională a P.C.R. din iulie 1972 şi aprobat prin rezoluţia cu privire la principalele orientări ale dezvoltării economico-sociale a României în următoarele două decenii. Din această rezoluţie se desprind următoarele directive privind elaborarea prognozelor în industria chimică:

a) trebuie să se realizeze **structura optimă** a economiei ţinînd cont de tendinţe noi ale progresului tehnico-ştiinţific pe plan mondial;

b) valorificarea superioară a resurselor naţionale;

c) să se asigure participarea eficientă a României la diviziunea internaţională a muncii;

d) se vor perfecţiona continuu relaţiile de producţie;

e) se vor elabora mai multe variante de dezvoltare economico-socială a ţării pentru a se putea determina cele mai eficiente **căi** şi **mijloace** pentru înfăptuirea programului de dezvoltare.

Direcţiile de dezvoltare economico-sociale ale României sînt următoarele:

1) o dinamică continuă a dezvoltării industriale; ritmurile creşterii vor ţine seama de lichidarea decalajului faţă de ţările dezvoltate;

2) lărgirea bazei energetice şi de materii prime; exploatarea raţională şi de lungă durată a rezervelor naturale ale ţării;

3) asigurarea unui grad înalt de prelucrare a materiilor prime;

4) dezvoltarea intensivă a agriculturii;

5) creşterea venitului naţional pe locuitor şi destinarea a 28—30% pentru fondul naţional de dezvoltare economico-socială;

* Nota I a apărut în Revista de Chimie, 23, nr. 10, 1972.

** Din cuvîntarea tovarăşului Nicolae Ceauşescu la Conferinţa Naţională a P.C.R. din iulie 1972.

6) promovarea în toate ramurile a cercetărilor științei și tehnologiilor avansate; măsuri pentru combaterea poluării atmosferei, apelor și solurilor, crearea cadrului natural necesar unui grad înalt de civilizație;

7) participarea mai intensă la diviziunea internațională socialistă și mondială a muncii, la schimburile economice și la cooperarea internațională;

8) asigurarea creșterii susținute a populației;

9) ridicarea ponderii populației ocupate în industrie și construcții;

10) un înalt nivel de calificare pentru a se reduce deosebirile dintre munca fizică și intelectuală;

11) creșterea continuă a bunei stări a întregului popor; realizarea în această perioadă a unui venit național de 2 500—3 000 dolari pe locuitor în 1990.

Proiectul de lege privind dezvoltarea economico-socială planificată a României supus dezbaterii publice precizează că Programul P.C.R. este fundamentat pe **previziunea științifică** a progresului societății, în concordanță cu legitățile obiective ale dezvoltării istorice și realitatea economico-socială ale fiecărei etape.

Factorul esențial al progresului societății este creșterea producției materiale pe baza celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii. În acest proiect de lege se trasează următoarele linii directoare privind elaborarea prognozelor pe termen lung:

a) prognozele pe termen lung vor determina alternativele pentru deciziile politice cu caracter strategic, ținînd cont de mutațiile în diviziunea internațională a muncii și în progresul științifico-tehnic pe plan mondial;

b) prognoza macroeconomică prefigurează într-o concepție unitară dezvoltarea pe termen lung sub următoarele aspecte:

1) dinamica fenomenelor demografice;

2) creșterea productivității sociale a muncii;

3) proporțiile în formarea și utilizarea venitului național;

4) obiectivele și căile de sporire a eficienței economice;

5) dinamica producției materiale;

6) soluții de optimizare a profilului și structurii principalelor ramuri și sectoare ale economiei naționale;

7) concentrarea potențialului tehnic și uman spre produse cu calități superioare;

8) obiectivele cercetării științifice;

9) etapele de introducere în producție a noi materii prime materiale, tehnologii și produse;

10) direcții principale privind pregătirea cadrelor;

11) evoluția comerțului exterior;

12) direcțiile de sistematizare teritorială a dezvoltării economico-sociale.

În afara prognozelor macroeconomice se vor elabora următoarele categorii de prognoze:

1) prognoze pe principalele produse, activități, ramuri și sectoare ale vieții sociale;

2) prognoze pe probleme cu caracter complex;

3) prognoze ale dezvoltării economico-sociale în profil teritorial. Aceste prognoze evaluează tendințele de durată, specifice diferitelor domenii de activitate sub forma unor studii economice, tehnice și sociologice.

Din analiza situației actuale a reieșit necesitatea realizării următoarelor obiective ale studiilor de prognoză în sectorul chimic:

a) folosirea intensivă a capacităților de producție și încărcarea corespunzătoare a mașinilor și utilajelor;

b) scurtarea termenilor de execuție a noilor obiective și atingerea cît mai rapidă a parametrilor proiectați;

c) folosirea mai bună a suprafețelor de producție;

d) îmbunătățirea aprovizionării tehnico-materiale;

e) adoptarea unor indicatori care să reflecte mai bine aportul real al unităților economice la sporul avuției naționale.

Din aceste studii de prognoză trebuie să se extragă următorii indicatori ai planurilor cincinale de dezvoltare economico-socială:

1) volumul fizic și în expresie valorică a producției;

2) principalele sarcini tehnice:

a) folosirea optimală a capacităților de producție;

b) mecanizarea și automatizarea proceselor de producție;

c) ridicarea calității produselor;

d) asimilarea de noi produse;

e) modernizarea produselor existente;

f) introducerea tehnologiilor moderne de fabricație;

g) introducerea în economie a tehnicii electronice de calcul;

3) principalele teme de cercetare științifică și tehnologică, indicînd sarcinile cu privire la aplicarea în practică și efectele economice prevăzute;

4) estimarea efortului de investiții;

a) limita maximă a volumului de investiții și construcții montaj;

b) capacitățile și termenele de punere în funcțiune;

c) volumul fondurilor fixe ce se vor da în exploatare;

5) sarcini privind repartizarea materiilor prime:

a) norme de consum și stocuri pentru materii prime, materiale și combustibili;

b) normative pentru valorificarea materiei prime;

6) factorii tehnico economici:

a) costuri de producție;

b) cheltuieli materiale;

c) rentabilitatea;

d) eficiența utilizării fondurilor fixe și a mijloacelor circulante;

7) fondul de remunerare a muncii și numărul personalului;

8) nivelul și dinamica productivității muncii;

9) volumul de export și limita maximă a importului.

Aceste prognoze vor trebui să fie elaborate pe variante pentru a permite fundamentarea temeinică a opțiunii forurilor de avizare care se clasifică astfel:

A) profil teritorial;

B) profil departamental;

C) profil de ramură;

D) profil de întreprindere.

Se precizează că la elaborarea planurilor cincinale și anuale se utilizează balanțe **materiale, valorice** și **de forță de muncă** care verifică echilibrul între resurse și utilizare și care vor trebui să se regă-

seasca și în studiile de prognoză, plecînd de la un sistem de **indicatori, norme** și **normative.**

Centralele industriale, care sînt unitățile de bază economică trebuie să asigure participarea largă a specialiștilor din producție, cercetare, proiectare și învățămînt la elaborarea și fundamentarea prognozelor și planurilor anuale.

Centralele industriale au sarcina de a studia tendințele dezvoltării economice și tehnico-științifice pe plan internațional, în vederea modernizării proceselor de producție și a introducerii progresului tehnic pentru adaptarea permanentă a producției la cerințele pieții interne și externe.

★

Analizînd statistic evoluția industriei chimice pe plan mondial se desprind următoarele tendințe:

a) investițiile în industria chimică cresc exponențial;

b) cifra de afaceri a industriei chimice crește exponențial, dar cu un ritm mai ridicat decît cel al investițiilor;

c) ritmul de creștere a industriei petrochimice este mai ridicat decît ritmul de creștere mediu al industriei chimice și tinde să crească;

d) același fenomen se constată la producția de cauciuc sintetic, mase plastice și fibre sintetice;

e) industria petrochimică folosește 8% din producția mondială de gaze naturale și petrol;

f) în unele țări capitaliste producția de mase plastice este mai mare decît consumul, fapt care a impus orientarea spre export a unor mari capacități de producție;

În stadiul actual de dezvoltare a industriei chimice din R.S.R. apare ca necesară o **analiză structurală** a evoluției comparativă cu cea constatată la alte țări în curs de industrializare. Această analiză structurală se va face în prezentul articol numai pentru următoarele ramuri dinamice ale industriei chimice din RSR.:

A. **Îngrășăminte chimice**
B. **Mase plastice si rășini sintetice**
C. **Fire și fibre chimice**
D. **Cauciucul sintetic**

Prelucrarea statistico-matematică a datelor privind evoluția populației globului pămîntesc și a producției chimice a permis să se scoată în evidență următoarea evoluție exponențială a celor două variabile:

	Populația globului	Producția ind. chimice.
1955	2751 mil.	48 mil. dolari
1960	3005	74
1965	3295	113
1970	3620	165
1975	4000	239
1980	4350	338

Ritmul de creștere a populației în 1980 față de 1955 va fi de 1,58 ori în timp ce producția chimică crește de 7,04 ori, ceea ce corespunde la ridicarea nivelului de trai a populației globului. Aceste ritmuri de dezvoltare sînt inegal repartizate pe țări.

Analizînd comparativ evoluția creșterii populației și a producției chimice în R.S.R. se constată de asemenea o dezvoltare exponențială:

	Populație mil.	Mase plastice mii t.	Fire și fibre mii t.	Cauciuc sintetic mii t.	Îngrășăminte azot mii t.
1955	16,3	0,4	2,2	—	—
1960	18,4	12,4	4,1	—	19,0
1965	19,0	75,5	21,6	30,8	166,3
1970	20,2	206,2	76,6	61,2	646,9
1975	21,2	550,0	169,0	145,0	1 900,0

Ritmurile mari ale dezvoltării industriei chimice pleacă pe deoparte de la nivelul scăzut al bazei de pornire la stadiul subdezvoltării, precum și a importanței producției chimiei la realizarea bazei materiale și a profilului economic.

A. Îngrășăminte chimice

Îngrășămintele chimice se estimează că vor atinge pe plan mondial la nivelul anului 1975 un consum de 95 100 mii t, din care 44 000 mii t îngrășăminte cu azot; 27 600 mii t îngrășăminte cu fosfor și 23 500 mii t îngrășăminte cu potasiu. Este interesant de semnalat evoluția consumului mondial de îngrășăminte și a raportului N: P_2O_5 : K_2O:

	Consum total mii t	Raport N: P_2O_5: K_2O
1960	28 500	1 : 0,96 : 0,83
1965	44 060	1 : 0,84 : 0,70
1970	65 500	1 : 0,72 : 0,60
1975	95 100	1 : 0,63 : 0,53

Această evoluție pe plan mondial, corectată la condițiile specifice țării noastre, a stat la baza politicii de construire a uzinelor de îngrășăminte chimice. S-a ținut cont de următoarele tendințe semnalate pe plan mondial în sectorul îngrășămintelor chimice.

1) există regiuni mari ale lumii deficitare în consumul și producția de îngrășăminte chimice cu azot;

2) se închid instalațiile de producție a îngrășămintelor cu azot de mică capacitate;

3) ritmul de creștere anuală a producției de îngrășăminte azotoase pe scară mondială este de 12,5%;

4) se extinde comerțul cu îngrășăminte azotoase și mai ales a îngrășămintelor complexe N : P : K;

5) se întrevede o creștere continuă la produsele chimice pentru agricultură, îngrășămintele urmînd a fi aplicate în amestec cu insectofungicide și microelemente, care trebuie să asigure creșterea recoltelor și asigurarea hranei la un nivel corespunzător în regiunile sub-dezvoltate ale lumii.

În figura 1 se indică modul în care va evolua producția specifică de îngrășăminte pe cap de locuitor în R.S.R. și în principalele țări industrializate.

În dezvoltarea industriei de produse chimice pentru agricultură se va ține seama de sarcina stabilită la Conferința Națională a Partidului Comunist Român din iulie 1972 ca producția de cereale să atingă un nivel de 28—30 mil. t. cereale în 1990, de trei ori mai mare decît recoltele deceniului al patrulea.

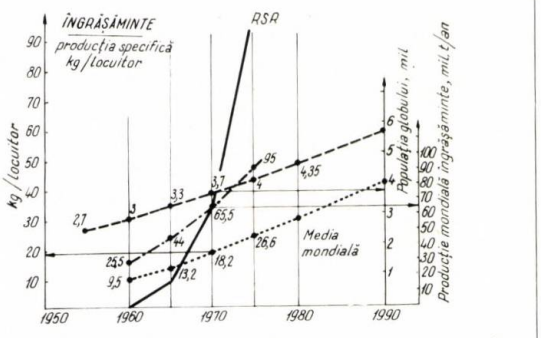


Fig. 1. Producţia specifică de îngrăşăminte pe cap de locuitor.

B. Mase plastice şi răşini sintetice

În R. S. România se preconizează a se realiza la nivelul 1975 o producţie de mase plastice şi răşini sintetice de 560 000 t/an din care:

— policlorură de vinil	245 000 t/an
— polietilenă de înaltă presiune	90 000 t/an
— polietilenă de joasă presiune	37 000 t/an
— polietilenă amilsodiu	7 000 t/an
— poliacetat de vinil	10 900 t/an
— polipropilenă	7 000 t/an
— polistiren	38 000 t/an
— răşini sintetice	123 000 t/an

Producţia de mase plastice la nivelul anului 1980 pe plan mondial se estimează a fi de 71 mil. t cu un ritm de creştere medie anuală de 9,5%.

Analiza comparativă a structurii procentuale pe grupe mari a maselor plastice în R.S.R. şi pe plan mondial la nivelul anului 1975 se precizează astfel:

	R.S.R.	Mondial
— termoplaste	75,3%	66,2%
— termorigide	2,5%	9,9%
— răşini sintetice	22,2%	23,9%

În cadrul răşinilor termoplaste se constată tendinţa de a trece pe primul plan poliolefinele, urmate de răşinile polivinilice şi polistirenice.

Pe plan mondial se pot cita următoarele prognoze privind consumul materialelor tradiţionale în comparaţie cu consumul materialelor plastice, pînă la sfîrşitul actualului mileniu:

	1970	1980	1990	2000	
— populaţia globului	3,7	4,6	5,6	7,0	miliarde
— consum de metal	582	948	1 514	2 542	mil.t
din care:					
— oţel	560	900	1 400	2 250	mil.t
— aluminiu	11,3	32	55	250	mil.t
— cupru	6,2	9,2	13,5	20	mil.t
— zinc	5,0	7,0	10,4	15	mil.t
— consum mase plastice	27	105	420	1 700	mil.t
— consum cauciuc sintetic	5,5	11,5	25	44	mil.t
— consum fibre sintetice	7,2	13	24,5	46	mil.t
— total consum produse chimice.	40	130	467	1 790	mil.t
sau:					
mil., m^3	35	114	409	1 560	
kg/persoană	11	28	83	256	
dm^3/persoană	9,5	25	73	224	

Se remarcă faptul că la sfîrşitul mileniului actual fiecare locuitor va folosi 55 dm^3 metal şi 224 dm^3 materiale sintetice.

Se contează că începînd din anul 1985 cifra de afaceri în industria maselor plastice va egala pe aceea din industria de prelucrare a metalelor.

Efortul făcut de industria chimică din R.S.R. pentru a acoperi nevoile de mase plastice şi a crea un disponibil pentru export se arată în figura 2, care indică modul în care a evoluat producţia specifică de materiale plastice pe cap de locuitor în R.S.R., pe plan mondial şi în principalele ţări industrializate (U.R.S.S., U.S.A. şi R.F.G.).

Se remarcă faptul că în 1968 a fost depăşit nivelul mediu mondial de producţie specifică de masă plastică pe cap de locuitor în R.S.R. şi că ritmul de dezvoltare pe perioada 1970/1975 este similar cu a ţărilor dezvoltate.

C. Firele şi fibrele chimice

Creşterea populaţiei globului justifică următoarea prognoză de dezvoltare a producţiei de fibre sintetice, artificiale şi naturale:

	1970	1975	1980	
— populaţia globului	3 710	4 100	4 550	mil.
— consum pe cap de locuitor	5,80	6,30	6,84	kg/loc.
— consum total	21,6	23,8	30,0	mil.t/an
din care:				
— bumbac	11,6	11,9	12,5	mil.t/an
— lînă	1,6	1,7	1,8	mil.t/an
— artificiale	3,5	3,7	3,7	mil.t/an
— sintetice	4,9	6,5	12,0	mil.t/an

Această creştere a producţiei de fibre sintetice se justifică pe baza următoarelor cauze:

a) consumul mai mic de manoperă pentru obţinerea unei tone de fibre sintetice faţă de o tonă de fibră de bumbac;

b) producţia fibrelor sintetice se mecanizează şi automatizează mai uşor decît producţia fibrelor naturale;

c) fibrele sintetice au un preţ de cost mai redus;

d) o tonă de fibre sintetice poate înlocui 2—4 t de fibre naturale;

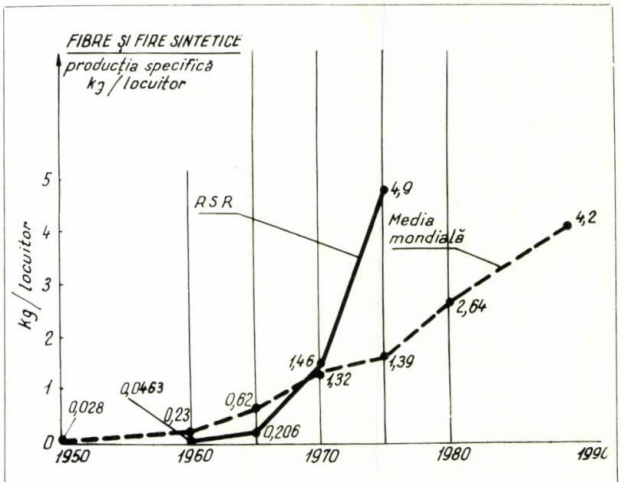


Fig. 2. Producţia specifică de mase plastice pe cap de locuitor.

e) investiția specifică în industria fibrelor sintetice este mai mică decît în sectorul creșterii animalelor;

f) fibrele naturale nu pot acoperi nevoile de îmbrăcăminte a populației globului.

Se constată o schimbare de structură a firelor și fibrelor chimice pe plan mondial după cum urmează:

	1960	1970	1980
— artificiale	79,4	42,1	23,6%
— sintetice	20,6	57,9	76,4%

În cadrul fibrelor sintetice se semnalează următoarea schimbare de sortimente pe plan mondial:

	1960	1965	1970	1980
— poliamidice	57,8	50,0	38,3	34,0%
— poliesterice	17,7	22,4	33,2	38,4%
— poliacrilice	15,5	19,8	20,5	19,2%
— altele	9,0	7,9	8,0	8,4%

În două decenii, poliamidicile au cedat întîietate poliestericelor, datorită unor utilizări textile mai largi și a unor caracteristici de finețe și prelucrabilitate coloristice și tușeu.

În deceniul al optulea vom asista la intrarea fibrelor polipropilenice în rîndul celor trei care domină această producție azi.

În figura 3 se arată efectul efortului făcut de industria chimică din R.S.R., în sectorul firelor și fibrelor artificiale, de a depăși cu începere din anul 1966 media mondială a producției specifice de fibre pe cap de locuitor.

Ritmul susținut de investiții în sectorul fibrelor și firelor chimice este similar cu al altor țări dezvoltate și se justifică tehnico-economic prin creșterea unui disponibil la export. La nivelul anului 1975 producția de fire și fibre sintetice va atinge în R.S.R. plafonul de 170000 t/an cu următorul sortiment:

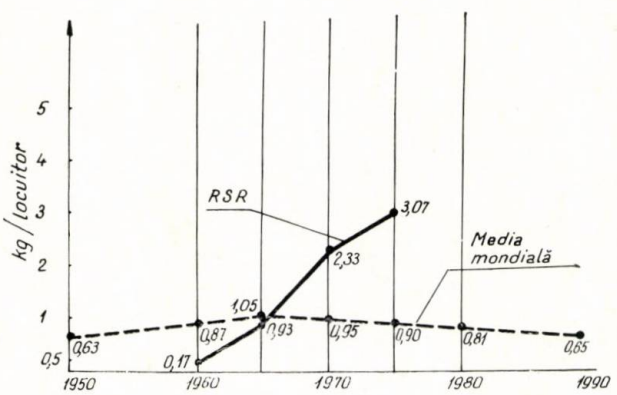


Fig. 3. Producția de fire și fibre chimice.

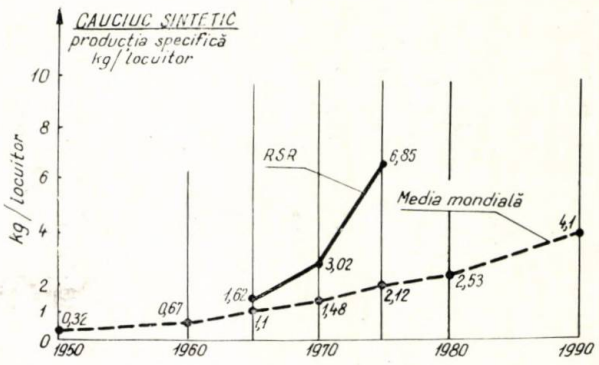


Fig. 4. Producția specifică de cauciuc sintetic pe cap de locuitor.

— fire și fibre artificiale	65 000 t/an
— fire și fibre sintetice	104 000 t/an
din care:	
— poliamidice	19 600 t/an
— poliacrilice	37 750 t/an
— poliesterice	48 000 t/an
— polipropilenice	1 000 t/an

La acest sortiment structura producției de fire și fibre sintetice se prezintă astfel la nivelul anului 1975:

— fire poliesterice	46,6%
— fire poliacrilice	34,7%
— fire poliamidice	18,7%

D. Cauciuc sintetic

Producția mondială de cauciuc sintetic va atinge la nivelul anului 1980 plafonul de 8 498 mii t, cu o dinamică medie de 5,3%. În figura 4 se arată prognoza producției medii de cauciuc sintetic pe cap de locuitor pe plan mondial în R.S.R.

Se remarcă existența în R.S.R. a unei baze industriale, în sectorul cauciucului sintetic, care asigură consumul intern, precum și efortul care se face pentru a se asigura un disponibil la export sub formă de produs finit (anvelope, produse tehnice de cauciuc, etc.).

Evoluția producției și a producției specifice de cauciuc sintetic pe plan mondial pînă la sfîrșitul mileniului actual se prezintă astfel, comparativ cu consumul specific în dm³/loc.

	Producție, mil. t	Producție specifică, kg/loc.	Consum specific, dm³/loc.
1950	0,8	0,32	—
1960	2,0	0,67	—
1965	3,6	1,1	—
1970	5,5	1,48	1,6
1980	11,5	2,53	2,6
1990	23,0	4,10	4,3
2000	44,0	6,30	6,6

Trebuie făcut un efort pentru diversificarea producției de cauciuc sintetic și producerea sortimentelor destinate ca înlocuitor de cauciuc natural, prin dezvoltarea în ritm ridicat a consumurilor stereospecifice, poliizoprenul și polibutadiena.

● ● ●

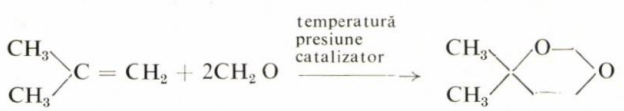
C. A. Cociaşu şi Al. Dumitrescu

UTILIZAREA IZOBUTENEI CA MATERIE PRIMĂ LA FABRICAREA IZOPRENULUI

Industria cauciucului sintetic s-a dezvoltat rapid, mai ales în timpul celui de al doilea război mondial, prin fabricarea unor elastomeri, care, totuşi, ca structură şi proprietăţi se deosebesc de cauciucul natural. Abia în anul 1955 prin descoperirea metodei de polimerizare stereospecifică de către K. Ziegler şi G. Natta s-au obţinut polimeri asemănători cu cauciucul sintetic.

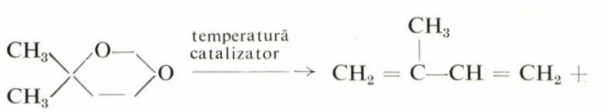
Izoprenul este unul din monomerii importanţi utilizat pentru obţinerea cauciucului sintetic cu structură stereoregulată cis — 1,4 care prin compoziţia chimică, structură şi proprietăţi este cel mai apropiat de cauciucul natural.

Printre metodele industriale cunoscute pentru fabricarea izoprenului se numără şi cea bazată pe reacţia Prins [1], care constă în condensarea izobutenei cu formaldehidă cu formarea 4,4′-dimetil-1,3-dioxanului (D.M.D.) printr-o reacţie exotermă:



$\Delta H = -15$ kcal/mol

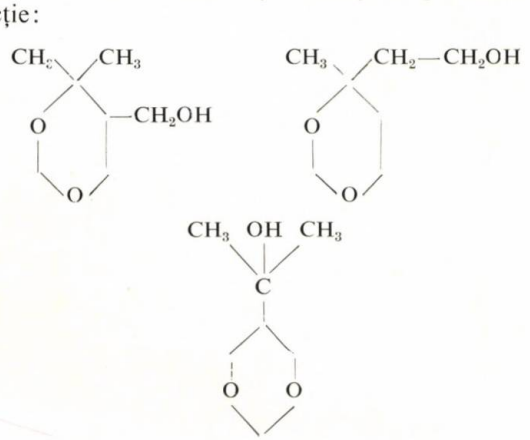
D.M.D. este cracat la izopren, apă şi formaldehidă, care se recirculă, printr-o reacţie endotermă:



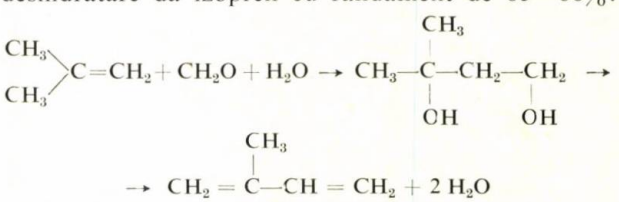
$+ CH_2O + H_2O$

$\Delta H = +35$ kcal/mol.

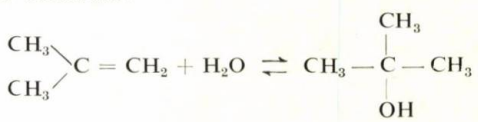
Produsele secundare formate în prima treaptă sînt constituite în cea mai mare parte dintr-un amestec de trei alcooli dioxanici rezultaţi prin reacţia izobutenei cu alcoolii nesaturaţi formaţi în produsele de reacţie:



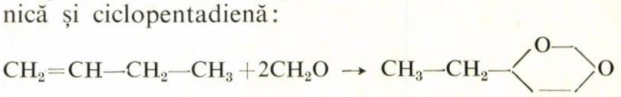
Se mai formează 3-metil-1,3-butandiol, care prin deshidratare dă izopren cu randament de 85—88%:



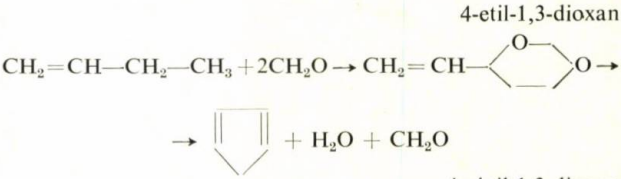
Rezultă de asemenea alcool butilic terţiar în cantităţi reduse prin hidratarea izobutenei, printr-o reacţie paralelă cu cea de formare a D.M.D. O cantitate importantă din acest alcool se deshidratează în treapta a doua dînd izobutenă de puritate avansată, care se recirculă:



În urma reacţiei formaldehidei cu *n*-butenele şi butadiena provenită din fracţiunea C_4 de la piroliză şi cracare se pot forma dioxani izomeri, ca de exemplu 4,5 D.M.D., etildioxani, etc., care prin cracare în treapta a doua dau piperilenă, aldehidă izovalerianică şi ciclopentadienă:



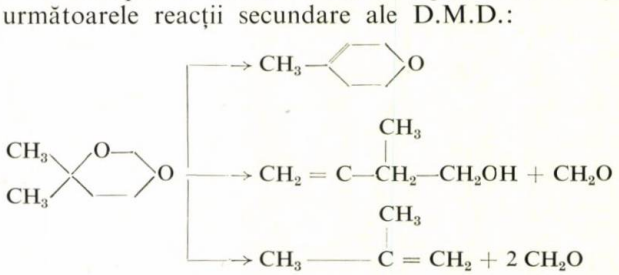
4-etil-1,3-dioxan



4-vinil-1,3-dioxan

Cantitatea de dioxani izomeri formată, respectiv 4,5 D.M.D. este neînsemnată (circa 2% din D.M.D. format) întrucît viteza de reacţie relativă a izobutanului cu formaldehida este, în medie, de 100 ori mai mare în comparaţie cu viteza reacţiei formaldehidei cu *n*-butenele şi butadiena.

În treapta a doua, de cracare, pot avea loc şi următoarele reacţii secundare ale D.M.D.:



În produsele secundare s-au mai identificat metilbutiraldehidă, care se formează simultan cu izoprenul din 4,5 D.M.D. şi metilizopropilcetonă formată prin hidratarea unei proporţii mici de izopren.

Produsele secundare cu punct de fierbere ridicat sînt formate din compuşi grei, puternic coloraţi, caracterizaţi prin existenţa dublelor legături. Ei provin în cea mai mare parte din polimerizarea izoprenului. În acest amestec s-a identificat şi limonenul.

Obţinerea izoprenului prin reacţia Prins se poate realiza într-o singură treaptă sau în două trepte. La procedeul în două trepte nu mai este necesară separarea D.M.D., ca în cazul procedeului într-o singură treaptă.

Avantajul procedeului în două trepte constă în obţinerea de randamente mai mari de D.M.D.

Ca materii prime se pot utiliza fracţiunile C_4 provenite de la cracarea catalitică, cracarea cu abur a benzinei grele sau de la dehidrogenarea parţială a izobutanului. Compoziţia fracţiunii C_4 pentru diverse procedee este dată în tabela 1. Formaldehida provine de la oxidarea metanolului, încît practic se poate considera că procedeul pleacă de la izobutenă şi metanol.

O unitate de sinteză a izoprenului este formată din trei secţii şi anume:

— sinteza 4,4′ dimetil-1,3-dioxanului din izobutenă şi formaldehidă;

— descompunerea termică a D.M.D. în izopren şi formaldehidă, care se recirculă în sistem;

— purificarea izoprenului.

În continuare se prezintă diferite procedee pentru fabricarea izoprenului.

Tabela 1

COMPOZIŢIA FRACŢIUNII C_4 PENTRU DIVERSE PROCEDEE, %

Componenta	I.F.P.	Bayer
propan + propenă	0,5	—
izobutan	0,7	1,55
n-butan	2,3	6,89
izobutenă	50,0	45,95
1-butenă	30,0	29,09
trans-2-butenă	9,5	11,04
cis-2-butenă	7,0	7,33
hidrocarburi C_5^+	urme	—
1,3-butadienă	100 p.p.m.	0,15
acetilene	50 p.p.m.	
sulf	5 p.p.m.	

Procedeul Institutului Francez de Petrol (I.F.P.)

Procedeul I.F.P. a fost elaborat după ce au fost efectuate numeroase experimentări [2—24]. În anul 1957 s-au făcut primele încercări pentru treapta întîia, în anul 1958 pentru treapta a doua, iar în anul 1962 s-a construit un pilot de 300 t/an la Lacq. O altă instalaţie experimentală de 50 kg/zi se află lîngă Paris.

Schema instalaţiei este dată în figura 1. În prima treaptă are loc condensarea formaldehidei cu izobutenă 35—40% din fracţiune C_4 (provenită de la cracarea cu abur a benzinei grele, purificate în prealabil pentru îndepărtarea 1-butenei şi butadienei) sau izobutenă 16—18% de la cracarea catalitică în prezenţa acidului sulfuric de concentraţii 5—20% gr. într-o auto

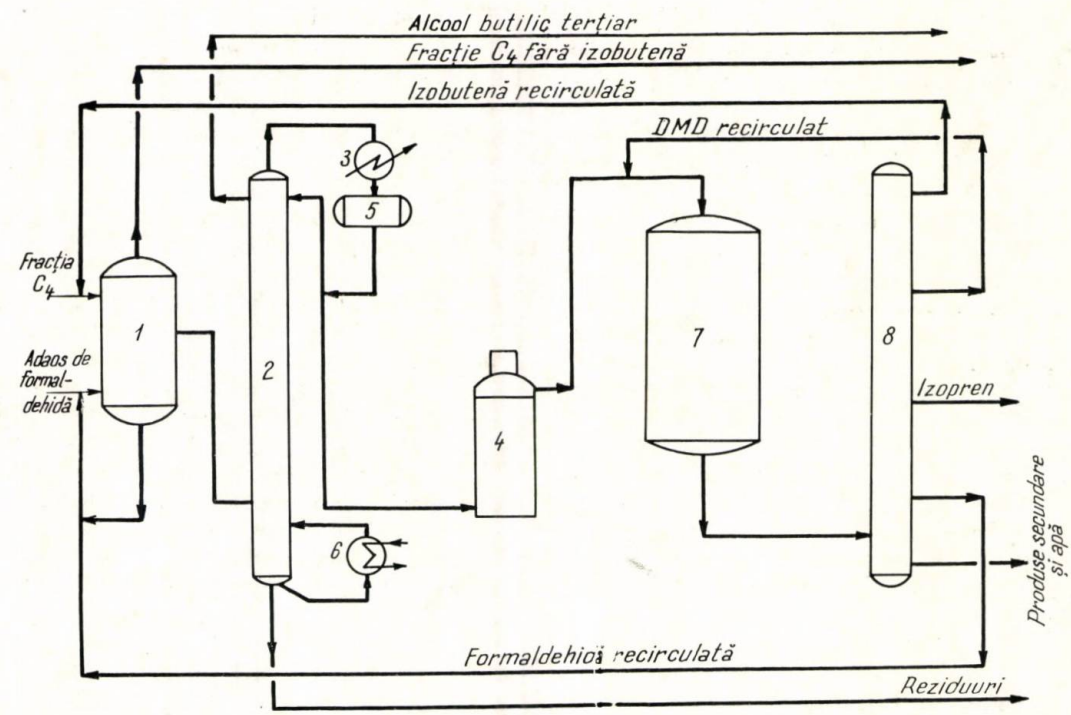


Fig. 1: Schema procedeului I.F.P. de obţinere a izoprenului din izobutenă şi formaldehidă

1 — Reactor pentru prima fază; *2* — Coloană de separare a D.M.D.; *3* — Condensator; *4* — Încălzitor; *5* — Rezervor; *6* — Încălzire; *7* — Reactor pentru faza a doua; *8* — Coloană de separare a izoprenului pur.

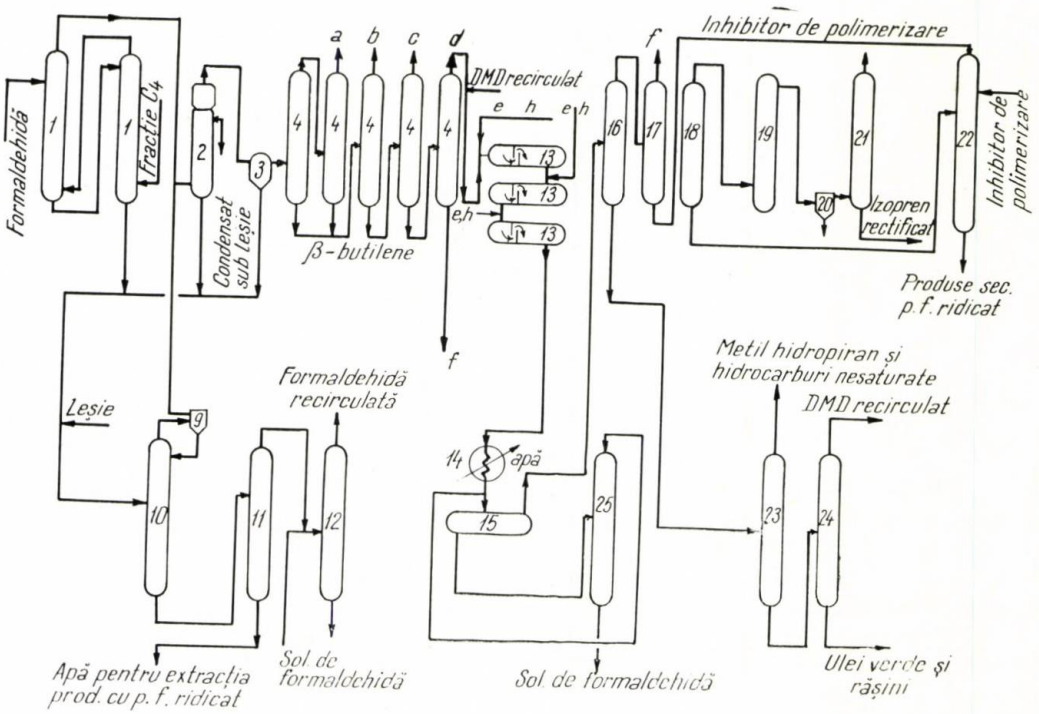


Fig. 2: Schema procedeului sovietic de obținere a izoprenului din izobutenă și formaldehidă

1 — Reactoare pentru prima fază; *2* — coloană de spălare; *3, 9, 15, 20* — rezervoare; *4—8* — coloane de separare a uleiului de cuptor; *10* — coloană de separare a părții organice din stratul apos; *11, 12* — coloane de distilare a soluției de formaldehidă apoasă și concentrare; *13* — reactoare pentru faza a doua; *14* — condensator; *16, 17* — coloane de separare a izoprenului brut; *18, 22* — coloane de separare a izoprenului pur; *19* — coloană spălare de carbonili; *21* — coloană de uscare a azeotropului; *23, 24* — coloane de separare a D.M.D. recirculat și a produselor secundare; *25* — coloană de separare a formaldehidei de substanțele organice; *a* — izobutan recirculat; *b* — fracțiunea formaldehidă-metanol; *c* — trimetilcarbinol; *d* — D.M.D. — rectificat; *e* — abur; *f* — izobutenă recirculată; *g* — condensat; *h* — acid fosforic; *i* — apă.

clavă prevăzută cu agitator. Temperatura de lucru este 80°C, iar presiunea suficientă pentru a menține fracțiunea C_4 în stare lichidă (7—12 at). Nemiscibilitatea celor două faze necesită o agitare puternică a masei de reacție. Produsul de reacție — D.M.D. este absorbit de către fracțiunea C_4. Conversia este de 90%. Faza organică, la ieșirea din reactor, se neutralizează și se extinde după o prealabilă decantare pentru recuperarea fracțiunii C_4 rămase neconvertite. D.M.D. se separă de subprodusele cu punct de fierbere ridicat (Rezidol 1) și se supune unei cracări catalitice în fază de vapori cu abur sau ciclohexan (diluant) la 250 — 320°C în treapta a doua. Catalizatorul utilizat este acidul fosforic depus pe nisip sau fosfat de potasiu în strat fluidizat. Catalizatorul se regenerează de cocsul depus prin tratare cu abur. Reactorul este adiabatic și funcționează fără utilizarea schimbătoarelor de căldură. De la cracare rezultă izopren, formaldehidă și apă. Faza organică, care conține izopren, se tratează în vederea separării acestuia și a recuperării D.M.D. neconvertit. Se obțin subproduse cu punct de fierbere ridicat (Residol 2) și izobutenă cu grad mare de puritate, care se recirculă la prima treaptă. Faza apoasă, care conține formaldehidă, se concentrează înainte de recirculare.

Randamentul în izopren raportat la izobutilenă este de 77%, iar față de metanolul necesar formaldehidei de 48%. Puritatea izoprenului este de 99,4%, după purificare.

Procedeul sovietic

În U.R.S.S. lucrările pentru sinteza izoprenului din izobutenă și formaldehidă au început în anul 1954 la una din uzinele de cauciuc sintetic, iar producția industrială în anii 1964—1965 pe baza unei tehnologii originale [24—32].

Schema tehnologică se prezintă în figura 2 [32].

În reactorul tubular compus din două aparate legate în serie se introduce în contracurent fracțiunea izobutan-izobutenă (în medie 50% izobutenă), soluția de formaldehidă 35% și acid sulfuric 1—2% drept catalizator. În prima fază a reacției condensarea are loc la temperatura de 80—100°C și presiunea de 16—20 at. Gradul de conversie a izobutenei este în medie de 88—92%, iar a formaldehidei de 80—83%.

Faza a doua, cracarea D.M.D. purificat în stare de vapori, are loc în reactoare adiabatice, cu abur supraîncălzit la 700°C în prezența unui catalizator în strat fix numit KDV-15 — un fosfat de calciu secundar [32] sau amestecurile lui cu alți fosfați ai metalelor din grupa a II-a a sistemului periodic [31]. Debitul se reglează potrivit cu consumul de căldură în fiecare secțiune. Activitatea catalizatorului se stimulează prin injectare de acid fosforic în cantități dozate în curentul de abur supraîncălzit în mod ciclic, care trece instantaneu în stare de vapori. Instalația are două reactoare din care unul în stare de funcționare, iar celălalt în regenerare. Se operează

la temperatura de 374°C cu un raport în greutate abur: D.M.D. = 2,0—2,5: 1 cu o viteză volumară a D.M.D. de 0,7.h^{-1}. Gazele din reacție, după răcire, separă o fază apoasă care conține formaldehidă ce se recirculă și o fază organică, care prin distilare fracționată separă izobutenă, izopren și D.M.D. nedescompus. Randamentul în izopren raportat la D.M.D. debitat este de 43—47%, iar pentru D.M.D. disociat de 47—50% gr.

Cocsul depus pe catalizator se îndepărtează periodic la 2—4 ore prin oxidare cu un curent de aer amestecat cu abur la 400°C.

Prin acest procedeu se obține un izopren de 99,6%, cu 0,4% monoolefine și 1 p.p.m. ciclopentadienă, care nu pune probleme speciale de rectificare.

Procedeul Bayer

Procedeul Farbenfabriken Bayer A.G. este rezultatul continuării unor cercetări mai vechi întreprinse în Germania înaintea celui de al doilea război mondial. Primele încercări au fost făcute la Uzinele din Hoechst și Ludvigshafen de către fostul I. G. Farbenindustrie [33]. O instalație pilot a fost construită în anul 1941 la Uzina Leuna, dar din cauza războiului nu a funcționat. După război cercetările au fost continuate la Uzina Knapsack — Griesheim [34—37], iar din anul 1959 au fost preluate de către Bayer la uzina din Leverkusen [38—41].

La obținerea D.M.D. prin acest procedeu se utilizează un catalizator „solid" format dintr-o rășină schimbătoare de ioni acidă, conținînd grupe sulfonice de tipul polistirensulfonat reticulat cu 2% divinil-benzen. În acest mod se menține un mediu de reacție necorosiv și se pot separa apele reziduale prin decantare [38]. Schema instalației de condensare este prezentată în figura 3.

Schimbătorul de ioni se suspendă în soluția de formaldehidă și fracțiunea C_4 și se încălzește la 110°C sub o presiune de 23 at. Formaldehida se condensează, practic, cantitativ în D.M.D., iar izobutena în proporție de 40—70%. La ieșirea din reactor

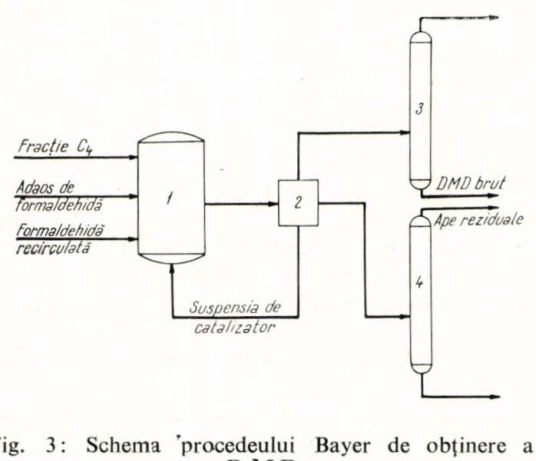


Fig. 3: Schema procedeului Bayer de obținere a D.M.D

1 — reactor de condensare; *2* — separator pentru reținerea catalizatorului din produsele de reacție; *3* — coloană pentru separarea D.M.D.; *4* — coloană pentru separarea apelor reziduale.

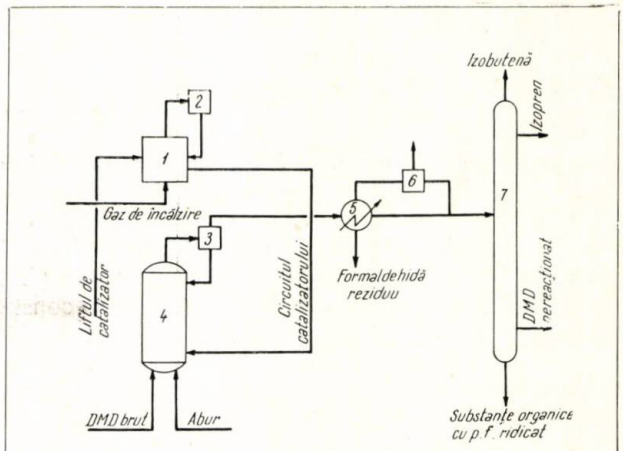


Fig. 4: Schema procedeului Bayer de cracare D.M.D.

1 — regenerator; *2, 3* — cicloane; *4* — reactor de cracare; *5* — sistem de răcire; *6* — compresor; *7* — coloană de separare.

amestecul se răcește la 50°C, se separă și se obține o fază apoasă cu catalizator și una organică care conține D.M.D. Faza organică se separă într-o coloană de distilare într-un produs de vîrf (rafinatul 1) sărac în izobutenă, care conține alcool butilic terțiar și produși enolici și ca produs de blaz, D.M.D. brut, ce intră fără alt tratament la cracare. Soluția apoasă cu catalizatorul se recirculă în reactor, după ce s-a separat de apa introdusă o dată cu formaldehida. În apele reziduale neutre se află, pe lîngă cantități mici de formaldehidă nereacționată, unele produse organice, care se separă prin distilare ca produse de blaz și se introduc împreună cu D.M.D. la cracare.

Cracarea D.M.D. brut are loc într-un reactor cu catalizator în pat fluid format din acid fosforic 10% pe suport de bioxid de siliciu [41]. Concomitent are loc și deshidratarea alcoolului butilic terțiar conținut în D.M.D. brut. Schema instalației de cracare și purificare se vede în figura 4.

Instalația de cracare este formată din reactor și regenerator, între care circulă continuu catalizatorul în circuit. Cracarea D.M.D. are loc la temperaturi cuprinse între 200—300°C. Se formează, alături de izopren, produse cu punct de fierbere, ridicat, care se îndepărtează pentru a nu diminua activitatea catalizatorului. În regenerator se arde cocsul depus pe catalizator cu aer cald la temperatura de 600—700°C. Căldura de ardere de la această operație se recuperează.

Produsele de reacție, după ieșirea din reactor se separă de particulele de catalizator într-un ciclon-desprăfuitor și se „călesc" la circa 300°C, cînd are loc și o condensare parțială. Apele reziduale cu formaldehida rezultată de la cracarea D.M.D. se recirculă la reactorul de condensare, iar faza organică se distilă. Restul de gaz, care conține izobutenă și inert, se purifică prin condensare sub presiune, iar condensatul cu izopren brut și produse secundare organice se purifică prin distilare. Ca produse de distilare se obține izobutenă, izopren, D.M.D. netransformat, care se recirculă la reactorul de cracare și produse secundare cu punct de fierbere ridicat.

Randamentul de transformare al D.M.D. este de 93—96%. Se obține izopren cu o puritate de 99,5% apt pentru polimerizare.

Alte procedee care utilizează izobutenă și formaldehidă

În Anglia se fac cercetări intense pentru obținerea izoprenului din izobutenă și formaldehidă. Astfel „British Hydrocarbon Chemicals" a brevetat [42], un procedeu de preparare a izoprenului, care constă în obținerea D.M.D. la temperatura de 50—150°C în prezența unei rășini schimbătoare de ioni cationice macromoleculare (Amberlyte 15) avînd o suprafață mai mare de 10 m^2/g. Prin cracare se formează izopren și 2-metil-2-butenă, care se separă fără dificultate, plus alte produse.

British Petroleum a patentat un procedeu [24] în care reacția de formare a D.M.D. din izobutenă și formaldehidă are loc în fază de vapori cu acid chlorhidric peste un catalizator în strat fix. După cracare se obține izopren cu randament de 65%.

În Japonia există o preocupare majoră pentru sinteza izoprenului, în care sînt angrenate atît laboratoarele marilor companii cît și institutele de învățămînt superior. S-au elaborat mai multe procedee dintre care unele au importanță industrială.

Institutul de tehnologie din Tokio [43, 44] a elaborat un procedeu, care constă în condensarea izobutenei cu formaldehidă în prezența unei rășini schimbătoare de ioni cationice (Amberlyte IR-124) la temperatura de 70—74°C și presiune de 4—4,6 at. timp de 2—3 ore. După filtrarea rășinii se obține un lichid galben-deschis conținînd D.M.D. 53% și 3-metil-1,3 butandiol 47%. După cracarea D.M.D. și purificare se obține izopren cu un randament de 85% și o puritate de 99,4%.

Același institut [46] a elaborat un procedeu prin care se obține izopren într-o singură treaptă prin trecerea unui amestec de formaldehidă și butenă la temperatura de 250—350°C peste un catalizator format din silicagel — oxid de calciu — acid fosforic. Dezavantajul procedeului este consumul mare de reactanți și randamentul relativ scăzut de izopren, care raportat la formaldehidă este de numai 22%.

Maruzen Petrochemical Company a studiat obținerea D.M.D. într-o singură treaptă [46] utilizînd un catalizator de aluminosilice impregnat cu sulfați ai unor metale (Zr, Ce^{3+}, Ti, Fe^{3+}).

Kurashiki Rayon Company [47] s-a preocupat de îmbunătățirea catalizatorului pentru cracarea D.M.D. Astfel s-a preparat un catalizator din silicagel impregnat cu acid fosforic, care nu favorizează polimerizarea secundară a olefinelor și mărește selectivitatea formării izoprenului.

Sumitomo Chemical Ltd [48] prepară D.M.D. prin trecerea unui amestec gazos de izobutenă, metanol sau eter metilic și oxigen peste un catalizator de oxizi de P și S sau W, V, Mo, U, Cu, Fe sau Cr ca atare sau în amestec la temperaturi de 100—500°C. Acești catalizatori pot fi activați cu metale alcaline sau alcalino-pămîntoase. Catalizatorii nu produc coroziune.

Nu pot fi trecute cu vederea nici cercetările întreprinse în țara noastră de către Institutul de cercetări chimice (ICECHIM) care a studiat obținerea izoprenului via D.M.D. [49—53]. Cracarea are loc prin trecerea D.M.D. în amestec cu un acid mineral (H_3PO_4, HCl, HBr), cu rol de catalizator, peste un suport inactiv (bile de sticlă). Reacția are loc la temperatura de 280°C. Fracțiunea apoasă separată prin răcire la 40°C și fracțiunea de vapori uscată pe hidroxid de sodiu și răcită la 0°C dă izopren cu un randament de 75% și selectivitate de 96,1%.

Procedeul Marathon Oil Company

Un dezavantaj al procedeelor care utilizează reacția Prins, este formarea de subproduse greu de valorificat și utilizarea unei cantități mari de formaldehidă. Pentru a înlătura aceste neajunsuri „Marathon Oil Co" a imaginat un procedeu, în care se consumă o cantitate mai mică de formaldehidă și se obține o cantitate mai mare de produși selectivi [54—59]. Procedeul constă în trei etape.

În prima etapă se formează eterul clor-metil-metilic (CME) cu randamente bune prin condensarea formaldehidei, alcoolului metilic și acidului clorhidric:

$$CH_3OH + CH_2O + HCl \rightleftharpoons \underset{\text{eterul clor metil metilic}}{CH_3{-}O{-}CH_2Cl} + H_2O \qquad (1)$$

În etapa a doua CME se condensează cu izobutena în prezența unui catalizator format dintr-o halogenură metalică pentru a da eterul 3-clor-3-metil-butilmetilic (CMBME), care se pirolizează în etapa a treia cu formare de izopren, metanol și acid clorhidric.

$$CH_3{-}O{-}CH_2Cl + CH_2{=}C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \xrightarrow[\text{metalică}]{\text{halogenură}} CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}{-}CH_2{-}$$

$$-CH_2{-}O{-}CH_3 \qquad (2)$$

eterul 3-clor-3-metil butil metilic

$$CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}$$

$$= CH_2 + CH_3OH + HCl \qquad (3)$$

Ultimele două produse se recirculă la prima etapă.

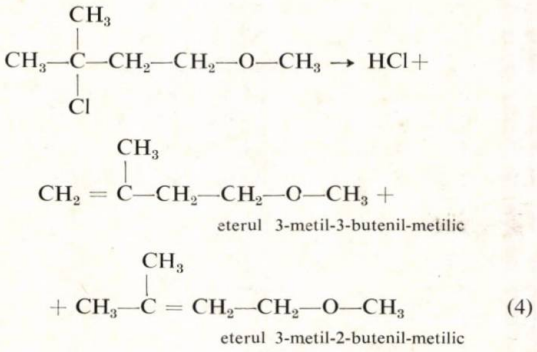
Lucrîndu-se cu izobutenă pură se obțin randamente de peste 90% izopren raportat la formaldehidă și de peste 70—80% în cazul utilizării unei fracțiuni C_4 bogate în izobutenă.

CME se obține în prima fază cu randamente bune și după distilare are o puritate de 95%, impuritățile fiind constituite din 1% acid clorhidric anhidru și 3—5% metanol.

Catalizatorul utilizat pentru condensare în etapa a doua este tetraclorura de titan, care este mai convenabilă realizîndu-se un grad de conversie de aproape 100% în cazul izobutenei pure.

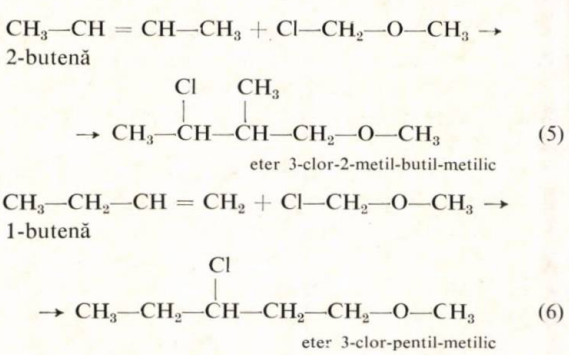
Clorura de terț-butil se formează într-o oarecare cantitate în toate aceste reacții de adiție, datorită

reacției izobutenei cu acidul clorhidric rezultat de la piroliza CMBME:



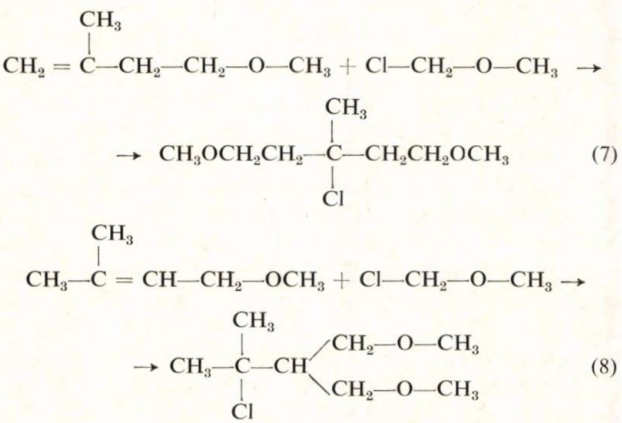
Eterii nesaturați rezultați în ecuația 4 sînt convertiți în izopren în etapa a treia. Clorura de terț-butil poate fi convertită în izobutenă și acid clorhidric, care se recirculă.

Lucrîndu-se cu fracțiunea C_4 viteza de reacție scade, reacția de condensare a C.M.E. avînd loc atît cu 1-butena cît și cu 2-butena formîndu-se atît CMBME cît și eterul 3-clor-pentilmetilic:



Eterul 3-clor-2-metil-butil-metilic rezultat în reacția 5 dă izopren în condiții de lucru mult mai energice decît la piroliza CMBME. Eterul 3-clor pentilmetilic rezultat în reacția 6 poate forma prin piroliză piperilenă, produs care nu este dorit în sinteza izoprenului. Acest eter se pirolizează mai greu decît CMBME.

Din piroliză rezultă și produse grele, care scad randamentul global în izopren. Reacția CME cu eterul 3-metil-3-butenilmetilic (ecuația 7) dă 1,5-dimetoxi-3-metil-3-clorpentan, iar cu eterul 3-metil-2-butenil metilic formează 1-metoxi-2-metoximetil-3-metil-3-clorbutan (ecuația 8):



Piroliza CMBME la izopren se desfășoară în prezența solvenților organici, dintre care cel mai bun s-a dovedit a fi N-metil-2-pirolidona (NMP).

La această fază nu există nici un subprodus, cînd se utilizează reactanți puri și temperatura de lucru nu depășește 165°C. În cazul folosirii fracțiunii C_4 de butene brute prin piroliza în mediu de NMP randamentul în izopren, raportat la CMBME, atinge 64,7% și gradul de conversie al acestui eter este de peste 90%, iar cel al produsului de condensare a 2-butenei cu CME este de circa 80%. Pe ansamblu randamentul global în izopren în ambele produse intermediare este de aproximativ 80%.

O îmbunătățire a procedeului constă în piroliza peste un catalizator solid, o sită moleculară Linde SK-400, care la 250°C dă un randament de 85% izopren. Paralel cu izoprenul se formează și un ulei, care este un poliizopren cu greutate moleculară mică.

Considerații tehnico-economice

Deoarece pe plan mondial, pînă în prezent, s-au construit puține instalații industriale de fabricare a izoprenului din izobutenă și formaldehidă, informațiile în legătură cu procedeele, care folosesc aceste materii prime sînt relativ restrînse. În cîteva articole s-au publicat unele estimări economice relative la aceste procedee, dar multe dintre ele au un caracter publicitar. În general, se consideră că fabricarea izoprenului devine rentabilă numai în cazul, în care prețul tonei de izopren este aproximativ egal cu cel al butadienei. Una din condițiile, care determină alegerea unui procedeu, este utilizarea unei materii prime ieftine și accesibile. Metodele de fabricare a izoprenului din izobutenă și formaldehidă au indici tehnico-economici ceva mai buni în comparație cu obținerea acestui monomer prin alte procedee.

Izoprenul obținut prin procedeul IFP conține:

izopren %	99,4
olefine %	0,6
butadienă	urme
compuși acetilenici p.p.m.	100
ciclopentenă p.p.m.	100
ciclopentadienă p.p.m.	50

Polimerul obținut din acest monomer conține 97,7% izomer cis. (în cauciucul natural 97,8%).

Din cauza produselor secundare relativ ieftine care se obțin în paralel și se folosesc drept combustibil, eficiența economică a procedeului este oarecum scăzută. De asemenea utilizarea oțelurilor speciale rezistente la coroziune scumpesc instalația și influențează în mod nefavorabil eficiența economică a procedeului. Metoda poate deveni rentabilă în cazul combinării producției de izopren cu instalația de oxidare a metanolului la formaldehidă.

Consumul de materii prime și energie pentru o tonă de izopren de calitate pentru polimerizare este arătat în tabela 2 [60].

Costul unei instalații de 60 000 t metrice/an este de 9,6 mil. dolari. În acest preț nu sînt incluse cheltuielile de inginerie, instalația de tratare a apei și obținerea formaldehidei din metanol. Costul unei tone metrice de izopren se obține după formula [24]: dolari tona metrică de izopren = 1,5 X + 1,78 Y + + 121,20 dolari în care X = dolari tona metrică de

Tabela 2

CONSUMURI SPECIFICE LA FABRICAREA IZOPRENULUI DIN IZOBUTENĂ ŞI FORMALDEHIDĂ

(izoprenul cu puritate 99,6%)

Materii prime, kg	Consum/t izopren
Izobutenă	1.130,0
Formaldehidă	770,0
Acid sulfuric	42,5
Hidroxid de sodiu	31,5
Hidroxid de potasiu	1,1
Acid fosforic	0,5
Utilităţi:	
Abur, kg	9,3
la 16 at.	
la 6 at.	14,3
Apă, m^3	
industrială	1 447,0
de răcire	13,0
Refrigerare, kcal	
la 0°C	107 000
la 7°C	145 000
la 12°C	142 000
Combustibil gazos, kcal	1 330 000
Energie electrică, kWh	246
Azot comprimat, m^3	3
Aer comprimat, m^3	2

fracţiune C_4 conţinînd 45% izobutenă şi Y = dolari tona metrică de formaldehidă 50%.

Această formulă se bazează pe o plată eşalonată de peste 10 ani şi o dobîndă pe cheltuielile de capital de 8%. Numărul constant 121,20 dolari include amortizări, întreţinere, chimicale şi catalizatori, taxe de asigurare şi dobînzi, dar nu include vînzările sau costurile de distribuire. În ceea ce priveşte estimarea preţurilor acestea sînt numai orientative, deoarece datele din literatură sînt contradictorii şi trebuie să se ţină seama şi de preţurile materiilor prime, care diferă de la o ţară la alta. De asemenea calculele sînt făcute înainte de reevaluarea dolarului.

În Franţa, Compagnie du Polyisoprene Synthetique, o filială a societăţii americane Goodyear Tire and Rubber Co şi a societăţii franceze Michelin, a intenţionat construirea unei instalaţii de izopren la Feyzin după procedeul IFP, dar proiectul a trebuit să fie abandonat deoarece preţul de cost al unei tone de izopren a fost cu 70% mai mare decît cel proiectat cît şi lipsei de materie primă, care trebuia procurată din exterior.

Indicatorii tehnico-economici ai acestui procedeu ar putea fi îmbunătăţiţi dacă s-ar găsi debuşeuri pentru utilizarea produselor secundare ca solvenţi, plastifianţi, polimeri etc.

IPF a negociat un număr de instalaţii de izopren cu capacităţi de 40 000—90 000 t/an [24] şi a vîndut licenţa în Japonia [61].

Procedeul sovietic, este singurul la ora actuală, care a fost industrializat în U.R.S.S în două instalaţii de 50 000 t/an fiecare [24]. În planul cincinal 1970—1974 aceste capacităţi se vor dubla [62]. În U.R.S.S. izobutena se obţine prin dehidrogenarea izobutanului în prezenţă de catalizatori, care lucrează în strat fluid. Se prevede să se utilizeze izobutenă separată din fracţiunea C_4 de la piroliza hidrocarburilor lichide şi de la cracare, chiar dacă ele conţin 15—35% izobutenă [62]; de asemenea din fracţiunea C_4 obţinută la fabricarea izoprenului prin dehidrogenarea în două trepte a izopentanului [32].

Licenţa acestui procedeu a fost vîndută în Japonia şi Anglia (Power Gas) [24, 64—65]. Cu asistenţa tehnică şi materială a U.R.S.S. se va construi la Burgas în Bulgaria o instalaţie de 60 000 t/an izopren [66].

Procedeele care utilizează pentru condensarea izobutenei cu formaldehida la D.M.D. schimbători de ioni (de exemplu procedeul Bayer) prezintă următoarele avantaje:

— separarea uşoară a produselor de reacţie;
— nu este nevoie de neutralizare (ca în cazul acidului sulfuric);
— se evită reacţiile secundare;
— nu se pun probleme de coroziune.

Cercetările au arătat că este avantajos să se lucreze în exces de izobutenă, care să constituie solventul pentru dizolvarea D.M.D.

Procedeul Bayer se deosebeşte de alte metode prin următoarele:

— D.M.D. se poate utiliza ca atare pentru piroliză fără a mai fi nevoie de purificare;
— căldura de reacţie se valorifică pentru regenerarea catalizatorului şi bilanţul termic general este foarte favorabil.

În urma rezultatelor obţinute într-o instalaţie pilot firma „Bayer" împreună cu firma constructoare „Lurgi" au proiectat o instalaţie de izopren cu o capacitate de 50 000 t/an. Consumurile de materii prime şi utilităţi sînt arătate în tabela 3. Ca produse secundare, cu punct de fierbere ridicat, se obţin 0,25 t/t şi ape reziduale 3,2 t/t izopren.

Tabela 3

CONSUMURI SPECIFICE LA FABRICAREA IZOPRENULUI DUPĂ PROCEDEUL BAYER

Materii prime, kg	Consum/t izopren
Metanol	1.000,0
Izobutenă	1 200,0
Utilităţi:	
Abur, kg	6.700
Apă de răcire, m^3 la 24°C	350
Energie electrică, kWh	720

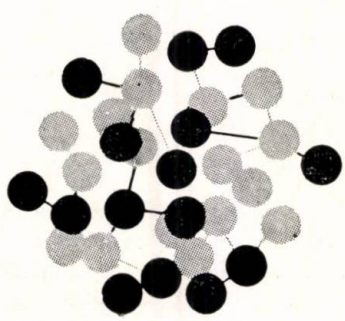
Recent s-au publicat date despre construcţia în Japonia a unei instalaţii de izopren de 30 000 t/an din izobutenă şi formaldehidă după procedeul „Kurashiki Rayon Companie" [67]. Rikagaku Kenkysho (Reiken) şi Takeda Chemical Industries vor construi în 1972, pe baza datelor obţinute într-o instalaţie semiindustrială, o instalaţie de 60 000 t/an izopren din izobutenă şi formaldehidă după un procedeu propriu. Se afirmă că procedeul va fi simplu şi permite obţinerea unui produs de înaltă puritate [68].

Procedeul Marathon Oil Co, a fost achiziţionat de firma Vulcan Cincinatti.

Procedeele de fabricare a izoprenului din izobutenă şi formaldehidă par tentante pentru ţările din Europa unde izobutena se obţine din fracţiunea C_4 de la cracarea benzinei. Faptul că deja s-au construit sau se proiectează instalaţii industriale cît şi cercetările ce se întreprind în această direcţie ne îndreptăţeşte să afirmăm că obţinerea izoprenului din izobutenă şi formaldehidă va cîştiga teren.

Bibliografie

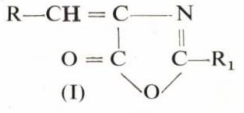
1. Prins. H. J. În: Chem. Weekbl. **16**, 1919, p. 1510.
2. . . . Bulletin I.F.P., noiembrie 1958.
3. Hellin, M., Guerpillon, H. şi Coussemant, F. În: Al 5-lea Congres mondial al petrolului, iunie 1959, Revue I.F.P., **14**, 1959, p. 1512.
4. Avati, H. În: Chem. Eng. **68**, nr. 11, 29 mai 1961, p. 42.
5. Coussemant, F. şi Hellin, M. În: Conference Deutsche Ges. Gorlar, sept. 1961, Erdöl u. Kohle, nr. 5, 1962, p. 348.
6. Hellin, M., Parc, G., Denis, J., Davidson, M. şi Coussemant, F. În: Bull. Soc. Chim. France, nr. 12, 1963, p. 2725.
7. Delman, J., Davidson, M., Parc, G. şi Hellin, M., În: Bull. Soc. Chim. France, nr. 3, 1964, p. 236.
8. Le Goff, R., Parc, G., Davidson, M. şi Hellin, M., În: Bull. Soc. Chim. France, nr. 3, 1963, p. 241.
9. Hellin, M., Davidson, M., Lumbrsoso, D. şi Coussemant, F., În: Bull. Soc. Chim. France nr. 4, 1964, p. 800.
10. Davidson, M., Parc., G., Belguise Anette, Hellin, M. şi Coussemant, F. În: Bull. Soc. Chim. France nr. 4, 1964, p. 804.
11. Davidson, M., Denis, J., Hellin, M. şi Coussemant, F., În: Bull. Soc. Chim. France, nr. 6, 1964, p. 1320.
12. Parc, G., Davidson, M., Hellin, M. şi Coussemant, F. În: Bull. Soc. Chim. de France, nr. 6, 1964, p. 1335.
13. * * * Brevete Franţa: 1.249.215, 1957; adiţional 75.215, 1958; 1.208.472, 1.208.551, 1959; 1.219.001; 1.220.763, 1221.390, 1.221.448, 1.222.169, 1.230.958, 1960, I.F.P.
14. * * * Brevet Belgia: 565.106, 1958, adiţional 581.022 I.F.P.
15. * * * Brevete Anglia: 825.034, 1958, adiţional 884.808, 826.545, 839.309, 841.748, 1960, I.F.P.
16. * * * Brevet R. F. a Germaniei, 1.111.644, 1958, I.F.P.
17. * * * Brevete S.U.A., 2.962.507, 1958; 2.997.480, 1959; 3.024.292, 1962, I.F.P.
18. * * * Brevet Olanda, 6.505.880, 1965, I.F.P.
19. * * * Brevet Franţa, 1.449.879, 1966, Societé Nationale des Petroles d'Aquitaine.
20. * * * . . . În: Techniques du Petrole, 21, nr. 244—245, aug. — sept. 1966, p. 33.
21. Hart, P. M. G. În: South African Chemical Processing 3, nr. 5, oct. — noembrie, 1968, p. 125.
22. Stobaugh, R. B. În: Hydrocarbon Processing 46, nr. 7, iulie, 1967, p. 149.
23. * * * În: Date comparative tehnico-economice din industria chimică, caiet special, vol. IV., Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, 1969, p. 20.
24. * * * . . . În: Oil & Gas Journal, 69, nr. 11, 15 martie 1971, p. 80,
25. Nemţov, M.S. şi Trenke. K.M. În: J. Ob. Him. 22, nr. 3. 1952, p. 415.
26. Farberov, M. K. În: D.A.N. S.S.S.R. 110, 1956, p. 639.
27. Farberov, M. I., Rotsheim, Ya, I., Kutin, A. M. şi Şemiakina, N. K. În: J. Ob. Him. 27, nr. 10, 1957, p. 2806, idem. p. 2841.
28. Farberov., M. J., Kutin, A. M., Frolov A. F. şi Vernova T. P., În: J. Priklad, Him. 32. 1959, p. 2070.
29. Kutin, A. M., Farberov, M. I., Vernova, T. P. şi Semiakin, N. K., În: J. Priklad. Him. 32, 1959, p. 2782.
30. Trenke, K. M. şi Nemţov, M. S. În: J. Priklad. Him. 36. nr. 7, 1963, p. 1595.
31. * * * Brevet R. F. a Germaniei 1.271.106, 1968, Institutul Unional de cercetări ştiinţifice Lebedev.
32. Litvin, O. B., Solovlev, K. S. şi Jakovleva, K. A. În: J. Vsesuioznogo himiceskogo obşcestva im. D. I. Mendeleeva, **14**, nr. 3, 1969, p. 313.
33. * * * Patente Germania 749.150, 1937; 741.172, 1938, I. G. Farbenindustrie.
34. * * * Patente Germania: 1.114.474, 1958; 1.223.642, 1959, Knapsack-Griesheim.
35. * * * Patent Franţa 1.223.642, 1959, Knapsack-Griesheim.
36. * * * Patent Belgia 575.538, 1958, Knapsack-Griesheim.
37. * * * Patent Olanda 6.602.003, 1966, Knapsack Griesheim.
38. Swodenk, W., Schwerdtel, W. şi Losacker, P. În: Erdölu. Kohle-Erdgas-Petrochemie, 10, 1970, p. 641.
39. * * * Patent Anglia 988.623, 1965; 735.564, 1970, Bayer
40. * * * Patent R. F. a Germaniei 1.233.880, 1967, Bayer.
41. * * * Patente Franţa, 1.554.005. 1968; 1.559.883, 1969, Bayer.
42. * * * Patent Anglia 1.145.169, 1969, British Hydrocarbon Chemicals Ltd, CA. 114.583ţ. 70.1969.
43. Yashima, T., Inone, T. Harno, Y. şi Nobuyoshi, H.: Kogyo Kagaku Zashii, **70**, nr. 5, 1967, În: CA, 1967, 99, 538 z.
44. Yashima, T., Yamanouki, H. şi Har, N. În: Kogyo Kogaku Zasshi 71, nr. 10, 1968, p. 1647; CA. 70, 1969, 37.066 x. Patent Japonia 6.904.766, 1969, Institutul de cercetări de fizică şi chimie.
45. Maruyama, I., Kashiwara, M. şi Kawasaki, A. În: Kogyo Kagaku Zasshi, 7, nr. 5, 1968, p. 768; CA. 69, 1968, 6680 7 z.
46. * * * În: Rubber and Plastics Age 49, nr. 10, oct. 1968, p. 933.
47. * * * Patent S.U.A. 3 284 534, 1969, Kurashihi Rayon Co, În: CA 66, 1967, 18501 m.
    * * * Patent Franţa 1428308, 1966, idem, În: CA 65, 1966, 8557 h.
48. Patent R. F. a Germaniei 1816739, 1969, Sumitomo, Chemical Ltd; CA 71, 1969, 123496 q.
49. Herşcovici, J., Duvalma, M., Meroiu Eufrosina. Smorjevski Maria, Veinberg, M. şi Corlăteanu Elena, În: J. Ob. Him. **32**, nr. 12, 1969, p. 3987.
50. Herşcovici, J., Duvalma, M., Stoica, P. şi Vitca, V., În: J. Ob. Him. **32**, nr. 12, 1969, p. 3990.
51. Herşcovici, J., Duvalma, M., Meroiu Eufrosina, Corlăteanu Elena, Veinberg, M., şi Smorjevski Maria, În: J. Ob. Him. **32**, nr. 12, 1969, p. 3992.
52. Herşcovici, J., Duvalma, M., Meroiu Eufrosina, Smorjevski Maria, Veinberg, M. şi Corlăteaun Elena. În: Probleme tehnologice actuale în fabricarea cauciucului sintetic. Biblioteca Analelor româno-sovietice seria tehnică nr. **89**, 1961. p. 133.
53. * * * Patent Republica Socialistă România 45. 829, 1967, M.I. Ch.
54. * * * Patent Olanda, 6.607.062, 1966, Marathon Oil Co.
55. * * * Patent S.U.A. 3.360.585, 1967, Marathon Oil Co.
56. * * * Patent S.U.A., 3.399.119, 1968, Marathon Oil Co.
57. Hall, D. W., Dormisch, F. L. şi Hurley, Jr. E. În: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 9, nr. 2, 1970, p. 234.
58. * * * În: Chem. & Eng. News, **48**, nr. 28, 6 iulie 1970, p. 60.
59. * * * În: Caoutchoucs et Plastiques 47, nr. 11, 1970, p. 1270.
60. * * * În: B.C.E. Process in Europe nov. 1969, p. 31.
61. * * * În: Noutăţi tehnice în petrol şi chimie, nr. 5 mai, 1964, p. 47.
62. Plate, A. F. În: Jurnal Vsesoiuznogo Himicescogo Obşcestva im. Mendeleeva 16, nr. 3, 1971, p. 273.
63. * * * În: Chem. & Eng. News 47, nr. 52, 15 dec., 1969, p. 34.
64. * * * În: Rubber Age, nr. 3, 1970, p. 65.
65. * * * În: Rubber Age, nr. 4, 1970, p. 101.
66. * * * În European Chemical News, 2 iulie, 1971, p. 16; În: Revista de chimie, 22, nr. 12, 1971, p. 741.
67. * * * În: Chemische Industrie, 22, nr. 5, mai 1970, p. 336.
68. * * * În: Revue Generale des Caoutchoucs et Plastiques 47, nr. 12 1970, p. 1470.



I. Lupşa, C. Bilegan şi M. Vanghelovici

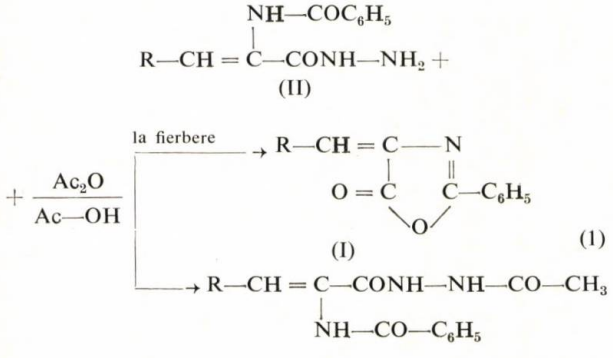
Contribuţii privind comportarea derivaţilor funcţionali ai alfa-acilaminoacizilor faţă de acizii minerali, acizii organici şi anhidridele acestora

O serie de încercări întreprinse atît de noi, cît şi de alţi cercetători, de a efectua acilarea unor derivaţi funcţionali ai alfa-acilaminoacizilor alfa-beta nesaturaţi, ca: hidrazide (II), aminoalchilamine (V), hidroxialchilamine (VII), hidroxietilesteri (XI), au arătat că, folosind agenţi clasici de acilare (amidificare sau esterificare), în condiţii obişnuite, în loc să se obţină produşii scontaţi, s-au format oxazolone (I):



(I)

Astfel, Vanghelovici [1, 2] şi colaboratorii arată că, încercînd să acileze hidrazidele (II) care provin de la acidul α-benzoilaminoacrilic β-substituit, prin fierbere cu anhidridă acetică (Ac_2O) sau acid acetic (Ac — OH) glacial, în locul derivaţilor acilaţi (diacilhidrazine nesimetrice) au obţinut oxazolone (I). Acetilarea reuşeşte numai la o încălzire uşoară a reactanţilor. Reacţiile care au loc pot fi reprezentate schematic prin ecuaţia (1).

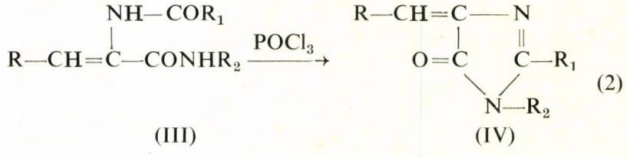


(II) (I) (1)

Bodea şi Oprean [3], folosind indicaţiile din literatura de specialitate [4], încearcă să prepare derivaţi ai 1,2,3-triazinelor din hidrazide care provin de la acidul α-benzoilaminoacrilic-β-substituit, prin tratare cu un amestec de Ac_2O şi Ac_2OH glacial, dar obţin tot oxazolone.

Cojocaru şi Simiti [5], pornind de la astfel de hidrazide N-acil-N'-(α-benzoilamino-β-R) acriloilhidrazine, pe care le tratează cu $POCl_3$, obţin tot oxazolone, în locul derivaţilor scontaţi ai 1, 3, 4-oxadiazolului.

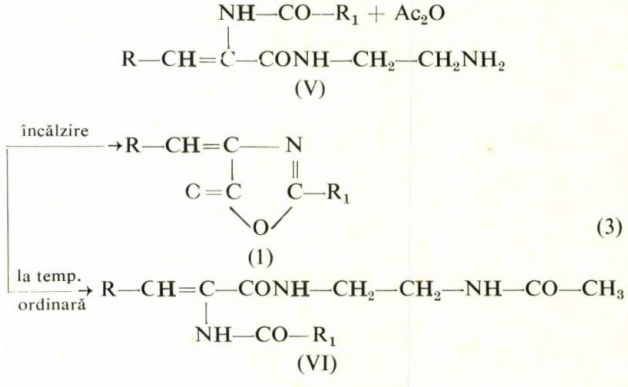
Tot sub acţiunea $POCl_3$ asupra unor amide substituite care provin de la acizii α-aminocilaţi (III), Narang şi Ray [6] au obţinut imidazolone (IV), reacţiile care au loc fiind reprezentate prin ecuaţia (2):



(III) (IV) (2)

La rîndul nostru, într-o serie de încercări, am avut astfel de rezultate neaşteptate: în locul produselor scontate s-au format oxazolone.

Aşa, de exemplu, încercarea de a acila α-aminoetilamidele (V) unor acizi α-benzoilaminoacrilici-β-substituiţi, folosind condiţiile de acilare [1, 2] a hidrazidelor acelorași acizi, nu a reuşit, cea mai uşoară încălzire ducînd la formarea de oxazolone. Acilarea acestor produse reuşeşte numai dacă se lucrează la temperatura ordinară [7] (20—25°C), cînd se obţin diamidele nesimetrice (VI) conform ecuaţiei (3):



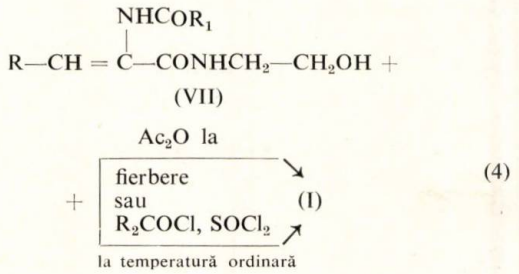
(V) (1) (VI) (3)

Folosind condiţiile menţionate, s-a încercat să se acileze β-hidroxietilamidele acelorași acizi (VII), dar la temperatura ordinară sau la o încălzire uşoară cu Ac_2O aceştia nu reacţionează, iar la fierbere molecula lor se scindează, generînd oxazolone şi eliberînd monoetanolamină (MEA).

Cu R — COCl produsele (VII) reacţionează puternic exoterm, chiar la temperatura ordinară, formînd aceleași produse ca şi prin fierbere cu Ac_2O.

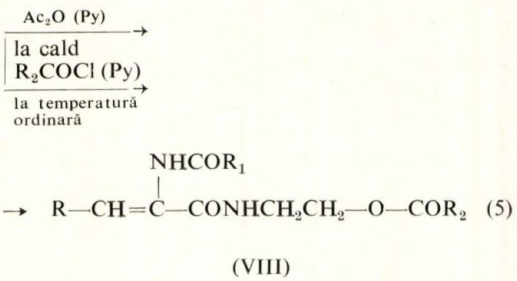
Comportarea produselor (VII) faţă de R — COCl este aceeași şi în cazul $SOCl_2$, cînd în locul β-cloretil-

derivaţilor aşteptaţi, se formează tot oxazolone, ca în ecuaţia (4):



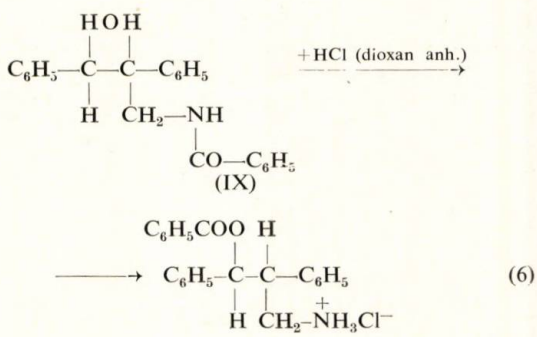
(4)

Acilarea acestor produse reuşeşte dacă se lucrează în mediu de piridină (Py) cu Ac_2O la o uşoară încălzire, iar cu R_2COCl la temperatura obişnuită. Reacţiile care au loc sînt reprezentate în ecuaţia (5).

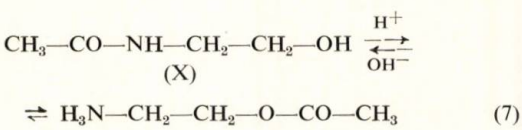


(5)

O altă reacţie care nu a reuşit a fost migrarea acilului de la N la O, reacţie frecventă în molecula hidroxialchilamidelor, aşa cum arată D r e f a h l şi M a r t i n [8], în cazul benzoilamidei 3-amino-1,2-difenil-1-OH-propanului (IX), prin ecuaţia (6), şi B e r t i l H a n s e n [9], în cazul acetiletanolaminei (X), prin ecuaţia (7):



(6)

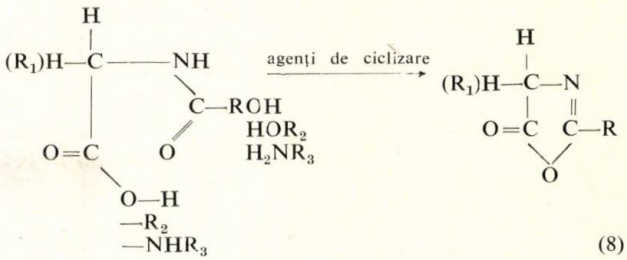


(7)

Avînd în vedere cele redate, autorii au încercat să efectueze aceste migrări la β-hidroxietilamidele (VII), dar au obţinut tot oxazolone.

Avînd în vedere cele observate de diverşi autori citaţi, cît şi propriile constatări ale autorilor şi ţinînd seama că reacţiile de ciclizare cu formare de oxazolone sînt realizate şi bine cunoscute în cazul α-acilaminoacizilor ca atare [10, 11], autorii au ajuns la concluzia că este vorba de regăsirea aceleiaşi aptitudini de ciclizare şi în cazul diverşilor derivaţi funcţionali ai α-acilaminoacizilor, la nivelul grupei COOH, aşa cum sînt toţi cei cercetaţi în cazurile prezentate.

Procesul de ciclizare atît a α-acilaminoacizilor, cît şi a derivaţilor lor funcţionali poate fi reprezentat schematic prin ecuaţia (8):



(8)

Aşa se explică comportarea, aparent paradoxală, a acestor derivaţi în toate cazurile arătate. Procesul, în ansamblul său, apare ca o competiţie între reacţiile de ciclizare şi cele de acilare (amidare, esterificare) sau de migrare a acilului, proces în care condiţiile de reacţie sînt hotărîtoare.

În condiţii obişnuite, formarea de oxazolone prevalează asupra celorlalte reacţii, reuşind să se impună. În acest caz, întreaga gamă de reactanţi folosiţi joacă rolul de agenţi de ciclizare.

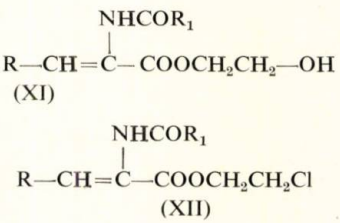
În condiţii speciale, folosind agenţi adecvaţi şi operînd la temperaturi mai joase, ciclizarea poate fi evitată făcînd posibile reacţiile de acilare.

Pe de altă parte, în anumite condiţii, procesul poate fi dirijat astfel încît să se formeze alţi heterocicli substituiţi: triazine [4], imidazolone [6], oxadiazoli [5].

Pentru verificarea ipotezei, autorii au urmărit doar două din multiplele posibilităţi de comportare a derivaţilor funcţionali ai α-acilaminoacizilor indicaţi, şi anume: formarea oxazolonelor şi acilarea unor β-hidroxietilderivaţi (amide şi esteri).

FORMAREA OXAZOLONELOR

Derivaţii funcţionali prin a căror ciclizare s-au obţinut oxazolonele au structurile de tipul (VII) şi (XI) — (XIV):



Tehnicile de obţinere a acestor produse, cît şi condiţiile de formare a oxazolonelor, sînt date în partea experimentală (punctele 1—4).

Oxazolonele formate pe această cale au fost comparate cu aceleaşi oxazolone obţinute prin sinteză Erlenmeyer.

Oxazolonele de referinţă au fost preparate după indicaţiile din literatură [12, 13, 14] şi ele prezintă următoarele structuri:

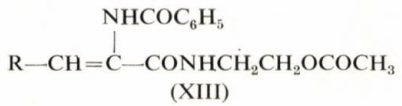
	R	R_1
I a	C_6H_5	C_6H_5 —
I b	p—CH_3—O—C_6H_4 —	C_6H_5 —
I c	p$(CH_3)_2$N—C_6H_4 —	C_6H_5 —
I a'	C_6H_5 —	p—CH_3—CONH—C_6H_4
I b'	p—CH_3—O—C_6H_4 —	p—CH_3—CONH—C_6H_4
I c'	p—$(CH_3)_2$N—C_6H_4 —	p—CH_3—CONH—C_6H_4

Scindarea moleculei derivaţilor funcţionali în procesul de formare a oxazolonelor s-a verificat în cazul produselor (VII) şi prin identificarea MEA care se eliberează (punctul 5).

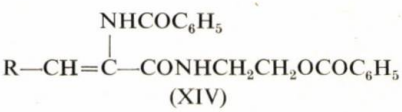
Identitatea oxazolonelor obţinute pe aceste căi cu cele obţinute prin sinteză Erlenmeyer este redată în tabela 1, fiind atestată şi prin determinarea de spectre în I.R., în care apar cele două benzi caracteristice [15] de la 1800 şi 1650 cm^{-1}, corespunzător frecvenţei carbonilului (C=O), respectiv grupării —C=N—.

Acilarea β-hidroxietilamidelor (VII)

Acilarea β-hidroxietilamidelor (VII) s-a făcut în condiţiile arătate în partea experimentală (punctul 6, 7) derivaţii obţinuţi avînd structurile de tipul (XIII) şi (XIV):



(XIII)



(XIV)

Datele analitice ale cîtorva dintre derivaţii acilaţi obţinuţi sînt cuprinse în tabela 2, iar spectrele în I.R. ale produsului XIII.a., pentru comparaţie cu produsul neacilat XIII, sînt date în figura 1.

Încercările de acilare a esterilor de tipul (XI) nu au reuşit, ele ducînd întotdeauna la formare de oxazolone.

Alături de produsele de acilare se obţin întotdeauna şi mici cantităţi de oxazolonă.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Sinteza β-hidroxietilamidelor cu structura (VII)

1 g oxazolonă se dizolvă în 10 ml soluţie etanolică de MEA 5%, se lasă să reacţioneze 20—30 min, după care cristalele formate se filtrează la vid, se spală cu 100—150 ml apă, pentru îndepărtarea excesului de MEA, şi se recristalizează din: Et — OH, benzen, cloroform, DMFA.

Tabela 1

CARACTERISTICELE OXAZOLONELOR OBŢINUTE DIN DERIVAŢII FUNCŢIONALI AI ACIZILOR α-ACILAMINO-ACRILICI β-SUBSTITUIŢI COMPARATIV CU SINTEZA ERLENMEYER

Struct. oxazolonei	Modul de obţinere	Caracteristici	
		culoare	p.t. °C
I.a	Sinteză Erlenmeyer	galben deschis	*167*
	Din produsul de tip VII punctul 3	galben deschis	166
	Din produsul de tip XI punctul 4	galben deschis	167
	Din produsul de tip XII punctul 3	galben deschis	166
I.b	Sinteză Erlenmeyer	galben intens	*162*
	Din produsul de tip VII punctul 4	galben intens	163
	Din produsul de tip VII punctul 3	galben intens	159
	Din produsul de tip XIII punctul 4	galben intens	160
I.c.	Sinteză Erlenmeyer	roşie	*215*
	Din produsul de tip VII punctul 4	roşie	216
	Din produsul de tip XI punctul 3	roşie	215
	Din produsul de tip XIII punctul 4	roşie	215
I.a'	Sinteză Erlenmeyer	galben deschis	*228*
	Din produsul de tip XII punctul 4	galben deschis	230
	Din produsul de tip XI punctul 3	galben deschis	230
	Din produsul de tip XIV punctul 4	galben deschis	227
I.b'	Sinteză Erlenmeyer	galben intens	*188*
	Din produsul de tip VII punctul 3	galben intens	192
	Din produsul de tip XIII punctul 4	galben intens	191
	Din produsul de tip XII punctul 3	galben intens	188
I.c'	Sinteză Erlenmeyer	roşie	*275*
	Din produsul de tip VII punctul 4	roşie	278
	Din produsul de tip XIV punctul 3	roşie	278
	Din produsul de tip XIII punctul 4	roşie	279

Tabela 2

DATELE ANALITICE ALE DERIVAŢILOR ACILAŢI CU STRUCTURILE DE TIP XIII ŞI XIV

Produsul	R	Formula moleculară	P.t. °C	M		C%		H%		N%		Cl%	
				calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
XIII a.	C_6H_5 —	$C_{20}H_{20}O_4N_2$	145	352	332	68,18	67,68	5,70	5,84	7,95	8,12	—	—
XIII b.	p CH_3—O—C_6H_4 —	$C_{21}H_{22}O_5N_2$	180	382	415	65,97	66,32	5,50	5,81	7,30	7,18	—	—
XIII c.	p$(CH_3)_2$N—C_6H_4	$C_{22}H_{25}O_4N_3$	178	411	386	64,23	64,68	6,05	5,87	10,21	10,38	—	—
XIII d.	O—Cl—C_6H_4 —	$C_{20}H_{19}O_4N_2Cl$	165	386,5	412	62,08	61,74	4,90	5,42	7,24	7,51	9,18	10,02
XIV a'	C_6H_5 —	$C_{25}H_{22}O_4N_2$	165	414	386	72,46	72,18	5,10	5,48	6,76	7,03	—	—
XIV b'	p CH_3—O—C_6H_4 —	$C_{26}H_{24}O_5N_2$	145	444	474	70,45	70,26	5,40	5,82	6,30	6,18	—	—
XIV c'	p$(CH_3)_2$N—C_6H_4 —	$C_{27}H_{27}O_4N_3$	202	473	420	70,89	68,30	5,90	5,89	8,88	9,14	—	—
XIV d'	O—Cl—C_6H_4 —	$C_{25}H_{21}O_4N_2Cl$	155	448,5	418	66,91	67,14	4,67	5,11	6,24	6,48	7,91	8,26

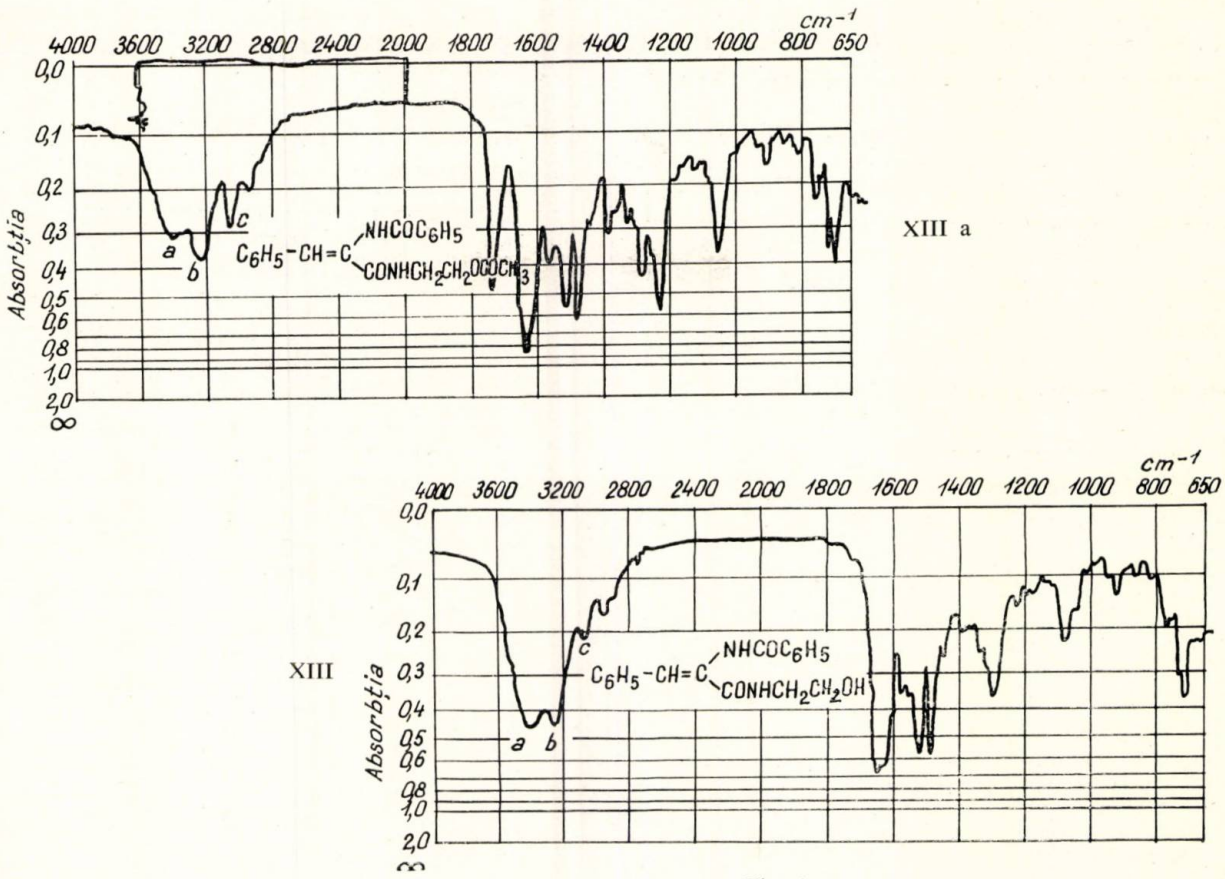


Fig. 1.

2. Sinteza esterilor cu structura (XI) și (XII)

În 10 ml din alcoolul respectiv se dizolvă aproximativ 1 g KOH sau NaOH fin pulverizat, se răcește și se adaugă 1 g oxazolonă. În cazul etilenclorhidrinei [16], după 4—5 min esterul format se prinde într-o masă cristalină, care se filtrează la vid, se spală cu 100—150 ml apă și se recristalizează din Et—OH. În cazul etilenglicolului, esterul format precipită numai la adaos de apă. Pentru izolare și purificare se procedează ca la punctul 1.

3. Obținerea oxazolonelor (I) din produsele (VII) și (XI) — (XIV) sub acțiunea Ac_2O

1 g din produsele menționate se refluxează timp de o oră cu 5—10 ml Ac_2O. După răcire, produsul de reacție se toarnă în 50 ml apă, cînd oxazolona formată precipită. Se filtrează la vid, se spală cu încă 50—60 ml apă și se recristalizează din Et—OH sau benzen.

4. Obținerea oxazolonelor (I) din produsele (VII) și (XI) — (XIV), sub acțiunea R — COCl și $SOCl_2$

Un gram din produsele specificate se dizolvă în 10 ml cloroform, peste care se adaugă, în porțiuni, 5 ml soluție cloroformică 10% dintr-o clorură, acidă (CH_3—COCl, C_2H_5—COCl, C_6H_5—COCl sau $SOCl_2$) și se refluxează aproximativ 30 min. Conținutul balonului se toarnă în 50 ml apă și se filtrează la vid; oxazolona formată se prelucrează ca la punctul 3, iar în filtratul de la (VII) se identifică MEA eliberată.

5. Punerea în evidență a MEA prin reacția cu ninhidrină

Pentru identificarea MEA s-a folosit reacția de culoare pe care o dă cu ninhidrina, aplicînd tehnica lui L y a n d e [17]. Din filtratul rezultat la obținerea oxazolonelor din produsele (VII), prin procedeele arătate la punctele 3 și 4, se iau 2 ml, se tratează cu 1 ml soluție acid ascorbic 0,05%, 1 ml soluție alcoolică de ninhidrină, 1 ml piridină și se fierb 25 min. Culoarea albastră (albastrul lui R u h e m a n n [18]) care apare indică prezența MEA.

6. Acetilarea produselor cu structura (VII)

1 g din produsele (VII) se dizolvă în 4—5 ml piridină, la care se adaugă 1—2 ml Ac_2O și se încălzește pe baia de apă la 60°C aproximativ 10 min. După răcire, conținutul balonului se toarnă în 100—150 ml apă, cînd derivatul acetilat precipită. Se filtrează la vid, se spală cu multă apă, (200—300) ml, și se recristalizează din EtOH.

7. Benzoilarea produselor cu structura VII

Se procedează după cum s-a mai arătat fără a se încălzi, lăsînd să reacționeze la temperatura ordinară 4—5 ore.

Masele moleculare au fost determinate prin metoda Rast.

Concluzii

Ținînd seama de afirmațiile cercetătorilor citați, completate cu rezultatele obținute de autori, se pot trage următoarele concluzii:

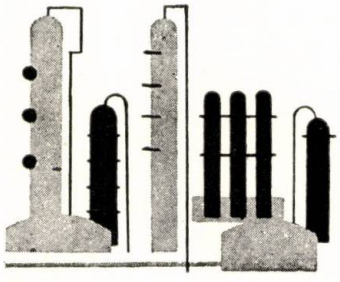
1. În condiții energice de reacție, derivații funcționali ai α-acilaminoacizilor suferă, sub acțiunea Ac_2O, $Ac_2O + Ac—OH$, $Br + Ac—OH$, $POCl_3$, $R—COCl$, $SOCl_2$ H_2SO_4, o scindare a moleculei generînd oxazolone.

2. Oxazolonele rezultate pe această cale sînt identice cu cele obținute prin sinteză Erlenmeyer, de aceea reacția ar putea servi la prepararea lor.

3. În condiții de reacție speciale, ca: încălzire ușoară cu Ac_2O sau prin tratare cu RCOCl la temperatura ordinară, în mediu de piridină, hidroxietilamidele acestor acizi pot fi acilate.

Bibliografie

1. Vanghelovici, M., Moise, I., În: B l. Chimie pură și aplicată 3 A, 1941—1942, p. 159.
2. Vanghelovici, M., Ștefănescu, A., idem, p. 88.
3. Bodea, C., Oprean, I. În: Rev. Roum. Chim. **13**, 1968, p. 1 647.
4. Jennings, F. K. În: J. Chem. Soc. 1957, p. 1 512.
5. Cojocaru, Z. Rezumatul tezei de doctorat, I.M.F. Cluj, 1968, p. 18.
6. Narang, Ray În: J. Chem. Soc. 1931, p. 976.
7. Vanghelovici, M., Lupsa, I. Bilegan, C., Muste, A. În: Stud. și Cerc. St. Chim. **VIII**, nr. 3—4, 1961, p. 249.
8. Drefahl, G. și colab. În: Chem. Ber. **94**, 1961, p. 1 651.
9. Hansen, B. În: Acta Chem. Scand. **17**, nr. 5, 1963, p. 1 307.
10. Carter, A. E. În: Org. Reactions, **3**, 1946, p. 202, 211, 212.
11. Cornforth, J. W. Heterocyclic comp. Erdelfield R. C. V. 1957.
12. Erlenmeyer, În: Ann. **275**, 1898, p. 4.
13. Vanghelovici, M., Lupsa, I., Bilegan, C., Muste, A. În: Stud. și Cerc. St. Chim. **VI**, nr. 3—4, 1959, p. 103.
14. Vanghelovici, M. Lupsa, I., Bilegan, C., Muste, A. În: Stud. și Cerc. St. Chim., **VII**, nr. 3—4, 1960, p. 295.
15. Baltazzi, E. Quart. : Revs. Chem. Soc. **9**, 1955, p. 150.
16. Vanghelovici, M., Lupsa, I., Bilegan, C. Comunicări la a VII-a Sesiune Științifică a cadrelor didactice I.M. Timișoara 20—21 XI. 1970, p. 6.
17. Lyande, Yu și colab. În: Zavodsk., Lab. **30**, nr. 12, 1964, p. 1 446.
18. Ruhemann, S. În: J. Chem. Soc. **98**, 1910, p. 2 015.



I. V. Nicolescu şi Violeta Alevra

Formarea stării active a catalizatorilor alumocromici şi activitatea lor în reacţia de dehidrodezalchilare a etilbenzenului

Catalizatorii alumocromici au importante utilizări în industria petrochimică, în procesele de dehidrogenare, hidrodezalchilare, polimerizare etc. Aceasta a determinat elaborarea unui număr important de cercetări referitoare la relaţiile dintre compoziţia chimică, proprietăţile, activitatea şi selectivitatea acestora [1—5]. Mai puţine cercetări se referă la formarea stărilor active de pe suprafaţa acestor catalizatori în timpul şi în condiţiile desfăşurării reacţiei, considerînd interdependenţa reactant-catalizator.

În lucrare autorii şi-au propus să precizeze unele aspecte ale acestei probleme, şi anume influenţa proprietăţilor suportului—alumina activă şi a mediului de reducere a catalizatorului asupra formării stărilor active de pe suprafaţa sa. S-a considerat activitatea specifică a catalizatorului alumocromic în raport cu acţiunea acestuia asupra reacţiilor simultane de dehidrogenare-dezalchilare a grupărilor alchil din hidrocarburile alchilaromate. Pentru aceasta s-a utilizat ca reacţie-test reacţia de dehidrodezalchilarea etilbenzenului, ştiind că selectivitatea catalizatorului pentru reacţia de dehidrogenare se manifestă prin formarea stirenului, iar selectivitatea faţă de reacţia de dezalchilare este determinată de prezenţa benzenului şi a toluenului în produsele de reacţie.

Funcţia dehidrogenantă a catalizatorului se atribuie, în general, ionului de crom în diverse stări de oxidare, iar funcţia de dezalchilare se atribuie atît oxidului de crom, cît şi centrilor acizi ai suportului de alumină. Se menţionează că starea de valenţă a ionilor de crom este determinată şi de aciditatea suportului [6].

Catalizatori şi metode experimentale

Pentru a se obţine alumine-suport cu proprietăţi diferenţiate, s-au preparat trei probe de oxid de aluminiu prin metoda mecanotopochimică [7] utilizînd materii prime diferite: azotat de aluminiu, sulfat de aluminiu şi amestec de azotat şi sulfat de aluminiu; aluminele care au rezultat s-au notat cu indicii corespunzători materiilor prime folosite: Al_2O_3—A (azotat); Al_2O_3—S (sulfat) şi Al_2O_3—AS (amestec: azotat + sulfat). Aluminele au fost calcinate în aer la temperatura de 800°C. Analiza roentgenografică a arătat că aceste alumine conţin fazele de tranziţie δ — Al_2O_3 + θ — Al_2O_3. Catalizatorii alumocromici s-au preparat prin impregnarea suportului de alumină cu o soluţie apoasă de anhidridă cromică. După îmbibare şi uscare, catalizatorii au fost calcinaţi în aer la temperatura de 650°C. Pentru studiul reacţiilor-test s-a utilizat tehnica dinamică, într-un reactor diferenţial în care s-au introdus 5 cm^3 catalizator cu o granulaţie de 0,3—1,0 mm. Condiţiile de reacţie au fost: temperatura —580—680°C; viteză volumară —1 h^{-1}; raport molar-hidrogen/etilbenzen = 4. Produsul lichid de reacţie a fost analizat cromatografic folosind un aparat tip Jeol — 810.

Activarea catalizatorilor s-a realizat prin două metode:

a. Reducere cu hidrogen timp de trei ore la temperatura de lucru. S-a considerat că în timpul tratării cu hidrogen se formează stările active pe suprafaţă, determinate de apariţia ionilor de crom într-o stare inferioară de valenţă, în interacţiunea cu centrii activi ai suportului.

b. Pentru formarea stării active în timpul reacţiei, s-au trecut vapori de etilbenzen peste stratul de catalizator la temperatura de reacţie. În acest caz, în prima perioadă, la reacţie participă ionii de crom în treapta maximă de valenţă, iar reducerea catalizatorilor se face treptat, în condiţiile şi în mediul de reacţie (catalizatori Ox).

Prezentarea rezultatelor şi discuţii

Proprietăţile fizice generale ale suporţilor de alumină sînt înscrise în tabela 1, iar cele ale catalizatorilor, în starea lor iniţială, sînt date în tabela 2.

În legătură cu datele înscrise în tabelele 1 şi 2, se pot face următoarele observaţii:

Dintre proprietăţile suporţilor de alumină, se remarcă, îndeosebi, variaţia suprafeţei specifice care este condiţionată, în primul rînd, de natura materiei prime folosite.

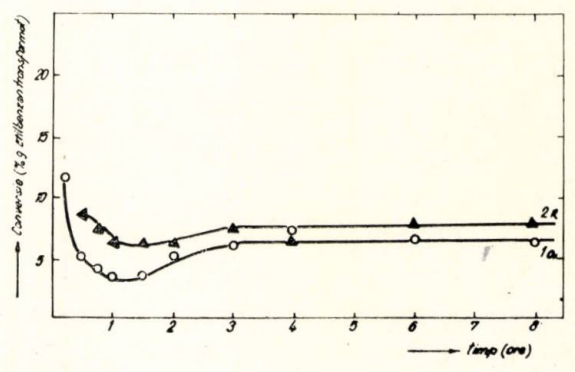


Fig. 1. Variaţia conversiei etilbenzenului în timp, la 640°C, pe catalizatorul Cr_2O_3—Al_2O_3—A:
1 (Ox.)—catalizator iniţial oxidat în aer; *2* (R)—catalizator iniţial redus în hidrogen.

Tabela 1

PROPRIETĂȚILE FIZICE GENERALE ALE ALUMINEI SUPORT

Al_2O_3	Suprafața specifică, S m^2/g	Densitatea reală, d_r g/cm^3	Densitatea aparentă, d_a g/cm^3	Volumul total al porilor, V cm^3/g	Diametrul mediu al porilor, D_p Å	Structură cristalină
A	190	3,00	0,80	0,92	194	$\delta + \theta$
S	160	3,38	0,90	0,82	206	$\delta + \theta$
AS	140	3,17	0,80	0,98	290	$\delta + \theta$

Tabela 2

PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE CATALIZATORILOR

Catalizator	Densitatea în vrac, g/cm^3	Suprafața specifică, S m^2	Densitatea reală, d_r g/cm^3	Densitatea aparentă, d_a g/cm^3	Volumul total al porilor, cm^3/g	Gradul de oxidare, % $Cr^{6+} \cdot 10^{-2}/g$
Cr_2O_3—Al_2O_3—A	0,67	130	3,78	1,17	0,59	38,0
Cr_2O_3—Al_2O_3—S	0,71	111	3,88	1,22	0,55	30,4
Cr_2O_3—Al_2O_3—AS	0,74	117	3,85	1,31	0,50	20,7

Gradul de oxidare a ionilor de crom de pe suprafața catalizatorilor, exprimat ca procent de Cr^{6+} (tabela 2), variază în ordinea:

$$Cr_2O_3—Al_2O_3—A > Cr_2O_3—Al_2O_3—S > Cr_2O_3—Al_2O_3—AS$$

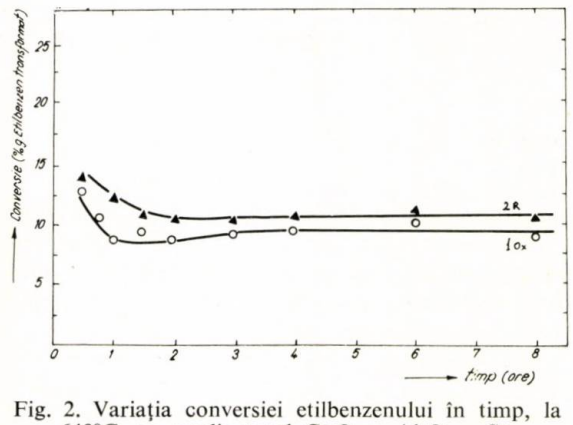


Fig. 2. Variația conversiei etilbenzenului în timp, la 640°C, pe catalizatorul Cr_2O_3 — Al_2O_3 — S:
1 (Ox.)—catalizator inițial oxidat în aer; *2* (R)—catalizator inițial redus în hidrogen.

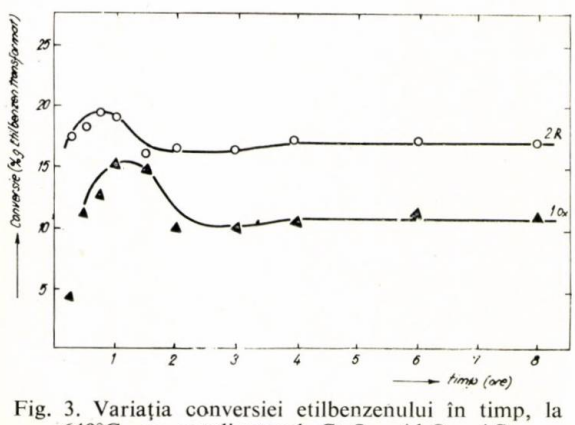


Fig. 3. Variația conversiei etilbenzenului în timp, la 640°C, pe catalizatorul Cr_2O_3—Al_2O_3—AS:
1 (Ox.)—catalizator inițial oxidat în aer; *2* (R)—catalizator inițial redus în hidrogen.

Se observă că concentrația maximă de ioni de crom în starea de valență superioară (+6) se găsește la catalizatorul preparat cu alumina-suport obținută din azotat de aluminiu. Se remarcă, și în acest caz, influența suportului asupra gradului de oxidare a cromului de pe suprafața catalizatorilor, ca o consecință a interacțiunii dintre centrii acizi ai aluminei și componenta activă dispersată pe suprafață. Se menționează și faptul că prin determinări R.E.S. nu s-a putut pune în evidență existența ionilor de Cr^{5+}. Suprafața specifică a catalizatorilor depinde, de asemenea, de natura suportului utilizat.

Conversia etilbenzenului în raport cu reacțiile de dehidrogenare în catena laterală sau de hidrodezalchilare este exprimată în figurile 1—3, sub formă de izoterme de reacție. Pe ordonată s-au notat procentele în greutate de etilbenzen transformat (conversie), iar pe abscisă, timpul, în ore.

Pentru catalizatorul Cr_2O_3—Al_2O_3—A (fig. 1) se observă că în primele minute conversia atinge valoarea maximă, independent de starea și modul de reducere a catalizatorului, apoi scade în următoarele două ore, iar după aceea se stabilizează. Nu se remarcă diferențe sensibile între activitatea catalizatorului inițial redus sau oxidat.

De asemenea, în cazul catalizatorului Cr_2O_3—Al_2O_3—S, reacția globală-conversia nediferențiată a etilbenzenului-prezintă aceeași variație în timp.

Catalizatorul Cr_2O_3—Al_2O_3—AS, preparat cu suportul obținut din amestecul de materii prime azotat + sulfat de aluminiu în condițiile noastre de preparare, prezintă unele particularități în raport cu reacția studiată.

Activitatea acestui catalizator crește în prima oră, apoi se stabilizează. Catalizatorul a cărui stare activă s-a format în mediul de reacție (etilbenzen) prezintă o activitate superioară.

Conversia etilbenzenului în raport cu temperatura este redată de diagramele din figura 4.

Se confirmă activitatea crescută a catalizatorului Cr_2O_3—Al_2O_3—AS inițial oxidat și format în mediul de reacție, mai ales pentru domeniul de temperatură

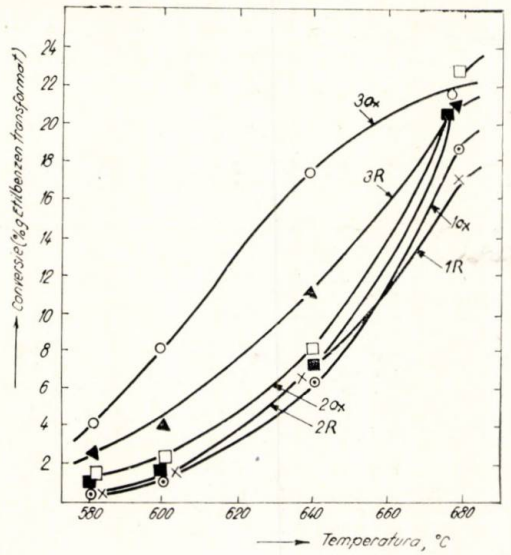


Fig. 4. Variaţia conversiei etilbenzenului în funcţie de temperatura de reacţie:

1 (Ox.) şi *1* (R)—catalizatori $Cr_2O_3 - Al_2O_3 - A$; *2* (Ox)şi *2* (R) —catalizatori $Cr_2O_3 - Al_2O_3 - S$; *3* (Ox.) şi *3* (R)—catalizatori $Cr_2O_3 - Al_2O_3 - AS$.

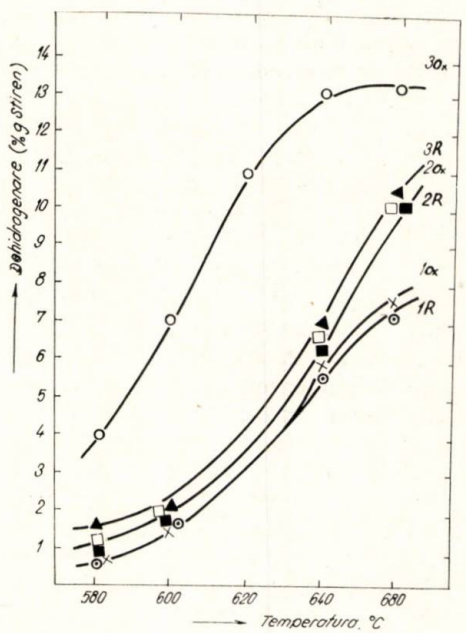


Fig. 5. Variaţia selectivităţii de dehidrogenare a catalizatorilor alumocromici în funcţie de temperatura de reacţie.

600—650°C. Se menţionează că au fost alese condiţiile de lucru adecvate unor conversii sub 25%.

Interesante s-au dovedit rezultatele referitoare la selectivitatea catalizatorilor faţă de cele două reacţii principale: dehidrogenarea etilbenzenului în stiren şi dezalchilarea etilbenzenului în benzen şi toluen (fig. 5 şi 6).

Selectivitatea optimă pentru reacţia de dehidrogenare în catena laterală o are catalizatorul Cr_2O_3—Al_2O_3—AS format în mediu de reactant, în domeniul de temperatură 600—650°C (curba 3*a*, fig. 5).

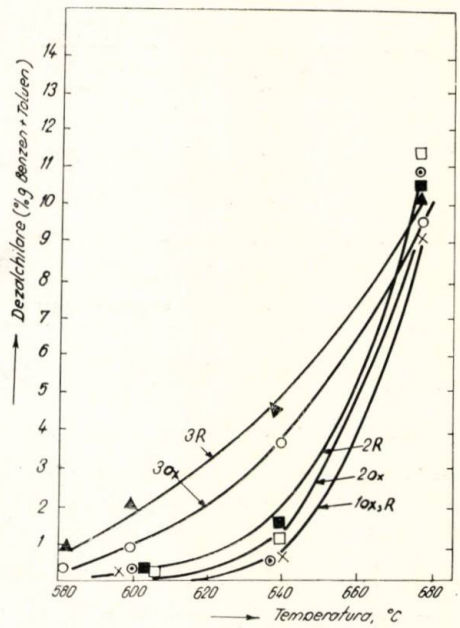


Fig. 6. Variaţia selectivităţii de dezalchilare a catalizatorilor alumocromici în funcţie de temperatura de reacţie.

(*1*, *2*, *3* – (Ox) şi (R) – se referă la aceiaşi catalizatori notaţi în figura 4).

O selectivitate crescută pentru reacţia de dezalchilare o prezintă acelaşi catalizator dacă a fost iniţial redus cu hidrogen, (curba 3*b*, fig. 5).

Concluzii

Din analiza rezultatelor prezentate se pot trage următoarele concluzii principale.

— Există o similitudine între cele două reacţii, catalizatorul activ pentru dehidrogenare (etilbenzen → stiren) fiind activ şi pentru reacţia de dezalchilare.

— Factorul de diferenţiere îl constituie modul de formare a stării active de pe suprafaţa catalizatorilor.

— Trecerea ionilor de crom de la starea maximă de oxidare Cr^{6+} la forme reduse, în prezenţa reactantului reducător, conferă catalizatorului proprietăţi specifice reacţiei de dehidrogenare, iar în condiţiile reducerii cu hidrogen a ionilor Cr^{6+}, catalizatorul devine selectiv pentru reacţia de dezalchilare.

— Starea activă a catalizatorului este probabil diferită în cele două medii de reducere.

— Natura şi geneza suportului aduc contribuţii importante la formarea stărilor active de pe suprafaţa catalizatorilor.

Bibliografie

1. Voltz, S. E. şi Weller, S. W. În: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 4 695.
2. Lyubarsckii, G. D. În: Uspehi Himii, **27**, 1958, p. 316.
3. Selwood, P. W. În: Magnetochemistry, 2nd ed., Intern. Publ. Inc. New York, 1956, p. 380.
4. Matsunaga, Y. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1957, p. 868.
5. Voltz, S. E. Hirschler, A. E. şi Smith, A. În: J. Phys. Chem., **64**, 1960, p. 1 594.
6. Nicolescu, I. V., Gruia, M., Papia, A. şi Dumitrescu V. În: Rev. Roum. Chim. **10**, 1965, p. 523.
7. Shendrik, N. M. şi Usakeva, S. N. În: Kinetika i Kataliz, **10**, 1969, p. 669.

✦ ✦ ✦

L. Filipescu

Studiul echilibrului în sistemul cuaternar $K^+—(C_2H_5)_3NH^+—NO_3^-—Cl^-—H_2O$.

Cea mai mare parte din producția de azotat de potasiu se obține prin reacția de dublu schimb:

$$KCl + NaNO_3 \rightleftarrows KNO_3 + NaCl \quad (1)$$

Procedeul prezintă o serie de dezavantaje, dintre care cele mai importante sînt: randamente mici de cristalizare a azotatului de potasiu și posibilități reduse de valorificare a produsului secundar — clorura de sodiu [1, 2].

Cercetările recente, efectuate în scopul elaborării unor noi tehnologii de fabricare, s-au axat pe două direcții:

1. Atacul clorurii de potasiu direct cu acid azotic concentrat:

$$2\ KCl + 4\ HNO_3 \rightleftarrows 2\ KNO_3 + Cl_2 + 2\ NO_2 + 2\ H_2O \quad (2)$$

$$3\ KCl + 4\ HNO_3 \rightleftarrows 3\ KNO_3 + Cl_2 + NOCl + 2\ H_2O \quad (3)$$

Rezultate satisfăcătoare au fost obținute conducînd reacția în topitura clorură-azotat, la o temperatură sub 400°C. În aceste condiții, cea mai mare parte din clorura de potasiu reacționează după reacția (2), și numai o mică parte după reacția (3) [3, 4]. Procedeul a fost extins și la scară industrială [5].

Randamente ridicate de transformare au fost obținute prin reacția clorurii de potasiu cu acidul azotic în mediu neapos:

$$KCl + HNO_3 \rightleftarrows KNO_3 + HCl \quad (4)$$

Acidul clorhidric se elimină din mediul de reacție prin distilare extractivă [6—9].

2. Înlocuirea azotatului de sodiu cu alți azotați:

$$KCl + NH_4NO_3 \rightleftarrows KNO_3 + NH_4Cl \quad (5)$$

$$2\ KCl + Ca(NO_3)_2 \rightleftarrows 2\ KNO_3 + CaCl_2 \quad (6)$$

Utilizarea azotatului de amoniu [1, 2, 10] sau de calciu [11, 12] în locul azotatului de sodiu prezintă interes, deoarece permite obținerea unor randamente superioare de cristalizare, iar produsele secundare pot fi ușor valorificate.

Un alt procedeu [13] propune realizarea reacției dintre clorura de potasiu și acidul azotic în prezența unei baze organice:

$$KCl + HNO_3 + RNH_2 \rightleftarrows KNO_3 + RNH_3 \cdot Cl \quad (7)$$

Procedeul este mai general și se aplică, în special, la obținerea sărurilor, care din diverse motive (solubilitate mare, formare de săruri duble sau cristale mixte etc.) nu pot fi obținute prin reacții de dublu schimb. Este cazul sărurilor de potasiu (bicarbonat, fosfat, sulfat etc.), care pot fi preparate cu randamente ridicate prin acest procedeu [14—17].

Eficiența procesului depinde, în ultimă instanță, de randamentul cu care se recuperează amina din clorura sa și se pare că din acest punct de vedere rezultate bune se obțin numai în cazul utilizării izopropilaminei și trietilaminei [18, 19].

Deoarece în literatură lipsesc datele referitoare la echilibru, necesare stabilirii parametrilor unui proces tehnologic de obținere a azotatului de potasiu prin metoda propusă, lucrarea de față are drept scop studiul echilibrului în sistemul cuaternar $K^+—(C_2H_5)_3NH^+—NO_3^-—Cl^-—H_2O$, rezultat în urma reacției:

$$KCl + (C_2H_5)_3NH \cdot NO_3 \rightleftarrows KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl \quad (8)$$

Partea experimentală

Pentru efectuarea determinărilor, reactivii KCl și KNO_3 au fost purificați prin triplă recristalizare. Clorura de trietilamoniu a fost preparată prin metoda cunoscută [20], trecînd un curent de HCl gazos prin soluția de trietilamină în acetonă și uscînd produsul la 100°C. Azotatul de trietilamoniu a fost preparat prin neutralizarea trietilaminei cu acid azotic 70% [21], evaporarea apei și uscarea produsului la o temperatură sub 100°C. Produsul final a fost recristalizat din alcool absolut.

Modul de efectuare a determinărilor experimentale și analiza ionilor K^+, $(C_2H_5)_3NH^+$ și Cl^- au fost expuse într-o lucrare anterioară [15]. Concentrația ionului NO_3^- a fost calculată prin diferență. Compoziția fazelor lichide a fost exprimată în eq/100 g apă sau % eq anioni + % eq cationi și moli apă/100 eq sare (numărul apei M).

Diagramele de echilibru au fost reprezentate grafic la temperaturile de 25 și 80°C, după metoda Le Châtelier—Jänäcke [22, 23].

Rezultate experimentale

1. *Sistemul* $KCl—KNO_3—H_2O$. Rezultatele obținute (tabela 1 și fig. 1) sînt în concordanță cu cele indicate de alți autori [24, 25]. Ridicarea temperaturii modifică aspectul curbelor de echilibru. Datorită creșterii foarte mari a solubilității azotatului de potasiu în raport cu clorura de potasiu, compoziția ionică a eutonicelor se deplasează spre valori mari ale concentrației ionilor NO_3^-.

2. *Sistemul* $KCl—(C_2H_5)_3NH \cdot Cl—H_2O$. Sistemul a fost studiat în lucrările [15, 17].

3. *Sistemul* $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl—(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3—H_2O$. În intervalul de temperatură studiat, azotatul

Tabela 1

Nr. probei	t, °C	Compoziția soluției (eq./100 g H_2O)		M $\left(\frac{\text{moli } H_2O}{100 \text{ eq. sare}}\right)$	d, g/cm³	Faza solidă
		Cl^-	NO_3^-			
110,1	25	0,4864*	0,0000	1142,5	1,179	KCl
111	25	0,4814	0,0331	1090,5	—	KCl
112	25	0,4671	0,1168	949,2	—	KCl
113	25	0,4629	0,1984	840,0	—	KCl
e_1^{25}	25	0,4627	0,2275	805,0	1,262	KCl + KNO_3
114	25	0,3646	0,2430	914,3	—	KNO_3
115	25	0,1883	0,2825	1180,1	—	KNO_3
116	25	0,1073	0,3185	1305,9	1,198	KNO_3
110,2	25	0,0000	0,3786**	1464,5	1,190	KNO_3
120,1	80	0,6836*	0,0000	812,6	1,214	KCl
121	80	0,6748	0,0749	741,2	—	KCl
122	80	0,6398	0,3384	568,9	—	KCl
123	80	0,6012	0,6333	449,3	—	KCl
124	80	0,5646	0,9738	361,2	—	KCl
e_1^{80}	80	0,5556	1,2963	298,5	1,474	KCl + KNO_3
125	80	0,1736	1,5625	320,1	—	KNO_3
120.2	80	0,0000	1,6716**	332,3	1,677	KNO_3

* Sistemul KCl — H_2O
** Sistemul KNO_3 — H_2O
eq K^+ = eq Cl^- + eq NO_3^-

Tabela 2

Nr. probei	t, °C	Compoziția soluției (eq/100 g H_2O)		M $\left(\frac{\text{(moli } H_2O}{100 \text{ eq. sare}}\right)$	d, g/cm³	Faza solidă
		Cl^-	NO_3^-			
210,1	25	1,0683*	0,0000	520,9	1,015	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
211	25	0,9860	0,2163	463,2	1,019	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
212	25	0,9393	0,3617	427,1	1,023	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
213	25	0,8149	0,7724	350,1	—	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
214	25	0,7879	1,7894	260,5	1,048	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
215	25	0,3484	4,3597	118,2	—	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
e_3^{25}	25	0,2975	6,2469	84,8	1,068	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ + $(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$
210,2	25	0,0000	7,1192**	78,0	1,072	$(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$
220,1	80	1,4480	0,0000	383,6	0,990	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
221	80	1,4996	0,1047	343,6	0,991	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
222	80	1,5852	0,4497	273,2	—	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
223	80	1,6781	1,1954	207,0	1,004	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
224	80	1,3300	3,6650	111,2	1,023	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
e_3^{80}	80	0,6318	11,2899	46,6	—	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ + $(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$
220.2	80	0,0000	11,9047**	46,9	—	$(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$

* Sistemul $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ — H_2O
** Sistemul $(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$ — H_2O
eq $(C_2H_5)_3NH^+$ = eq Cl^- + eq NO_3^-

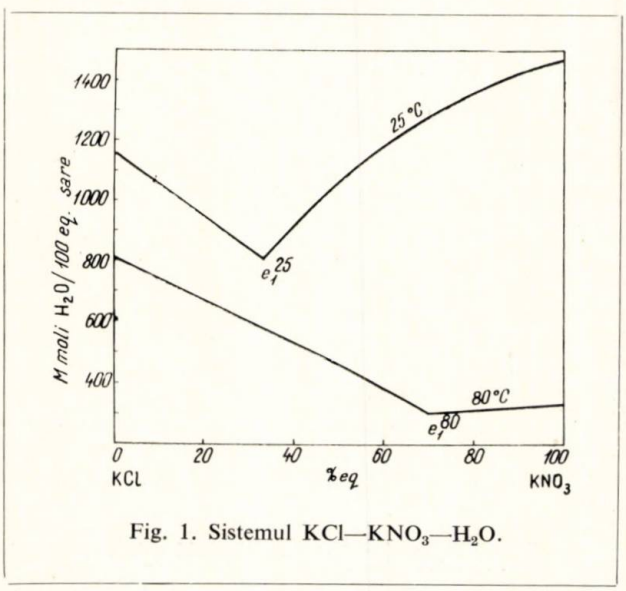


Fig. 1. Sistemul KCl—KNO_3—H_2O.

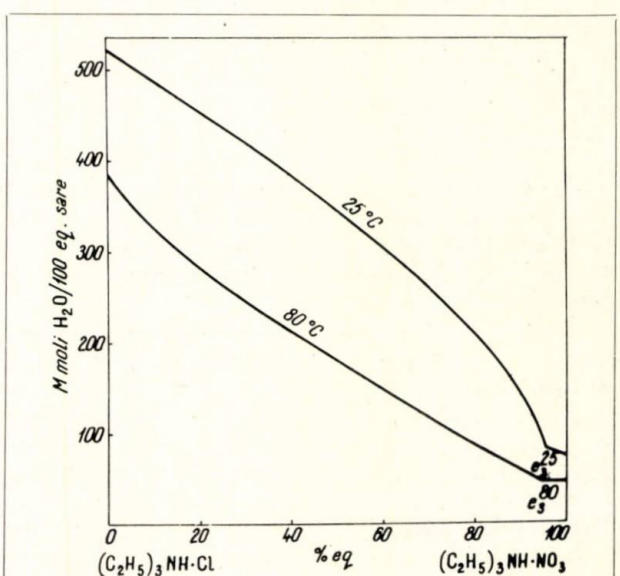


Fig. 2. Sistemul $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$—$(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$—H_2O.

Tabela 3

Nr. probei	t, °C	Compoziția soluției (eq./100 g H_2O)		M $\left(\frac{\text{moli } H_2O}{100 \text{ eq. sare}}\right)$	d, g/cm³	Faza solidă
		K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$			
311	25	0,2601	0,0610	1598,7	1,149	KNO_3
312	25	0,2406	0,1132	1570,0	—	KNO_3
313	25	0,1945	0,1859	1460,0	1,104	KNO_3
314	25	0,1633	0,2533	1331,1	1,087	KNO_3
315	25	0,1175	0,4218	1029,2	1,068	KNO_3
316	25	0,0722	0,7072	712,7	1,060	KNO_3
317	25	0,0333	1,4286	382,8	1,065	KNO_3
318	25	0,0381	3,1365	175,2	1,071	KNO_3
e_4^{25}	25	0,0730	7,8571	69,9	1,074	$KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$
321	80	1,2340	0,1548	395,5	—	KNO_3
322	80	0,8333	0,4292	439,8	—	KNO_3
323	80	0,7514	0,5285	434,1	1,197	KNO_3
324	80	0,4874	0,9745	380,1	—	KNO_3
325	80	0,2402	2,5375	197,5	1,054	KNO_3
326	80	0,1815	5,9998	89,7	1,053	KNO_3
e_4^{80}	80	0,1847	13,6998	40,2	—	$KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$

eq $NO_3^- =$ eq $K^+ +$ eq $(C_2H_5)_3NH^+$

de trietilamoniu este de 7—8 ori mai solubil decît clorura (tabela 2 și fig. 2). Ca urmare, în soluțiile eutonice e_3, concentrația ionului Cl^- va fi mult mai mică decît cea a ionului NO_3^-. La ridicarea temperaturii se observă o ușoară creștere a concentrației ionului Cl^- în „masa salină" a soluțiilor eutonice.

4. *Sistemul* KNO_3—$(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$—H_2O. Solubilitatea azotatului de potasiu fiind mai mică decît cea a clorurii de trietilamoniu, concentrația ionilor K^+ în soluțiile eutonice e_4 (tabela 3 și figura 3) este mai mică decît solubilitatea ionilor Cl^- în soluțiile similare aparținînd sistemului $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$—$(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$—H_2O. Și în acest sistem, ridicarea temperaturii determină o ușoară creștere a concentrației ionului K^+ în „masa salină" a soluțiilor eutonice.

5. *Sistemul* K^+—$(C_2H_5)_3NH^+$—NO_3^-—Cl^-—H_2O. Poziția punctelor E_1 și E_2 (punctele monovariante ale sistemului reciproc în care faza lichidă se afla în echilibru cu trei faze solide [22, 23]) a fost stabilită pe baza studiului solubilității în sistemele: KNO_3—$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$—$(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$—H_2O (E_1) și KCl—KNO_3—$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$—H_2O (E_2), în care sărurile indicate reprezintă fazele solide aflate în echilibru cu soluțiile eutonice E_1 (tabela 5) și E_2 (tabela 6).

Pentru trasarea izohidrelor sistemului reciproc au fost determinate suplimentar curbele de saturație cu clorură de trietilamoniu în sistemul KNO_3—$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$—H_2O (tabela 4 și fig. 4), iar în figurile 5 și 6 a fost trasată diagrama apei de-a lungul curbelor $e_1E_2E_1$.

În intervalul de temperatură studiat, KNO_3 și $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ formează perechea stabilă de săruri. Ambele temperaturi se găsesc în intervalul de transformare a perechii KNO_3—$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$, întrucît dizolvarea în apă a acestei perechi este o dizolvare incongruentă (poziția punctului E_2 în figurile 5 și 6).

Din figurile 5 și 6 se poate constata că, în „masa salină" a sistemului, concentrația ionilor NO_3^- și Cl^- variază în limite relativ restrînse de-a lungul curbelor e_1E_2 și, respectiv, E_2E_1. La 80°C, deplasarea punctelor E_1^{80} spre concentrații mai mari ale ionului K^+ este în concordanță cu modificarea compoziției „masei

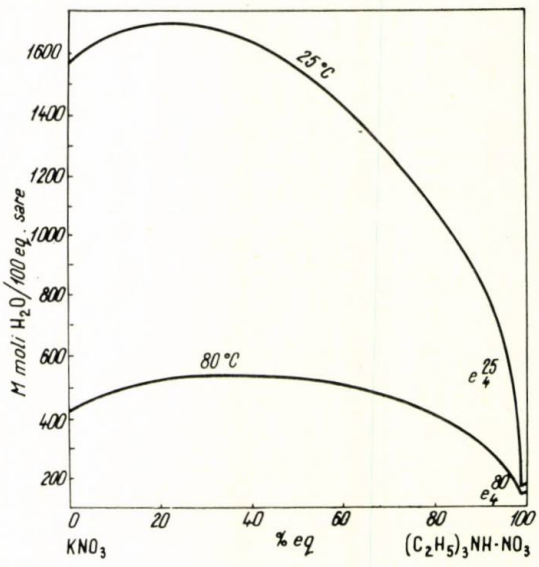


Fig. 3. Sistemul KNO_3—$(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$—H_2O.

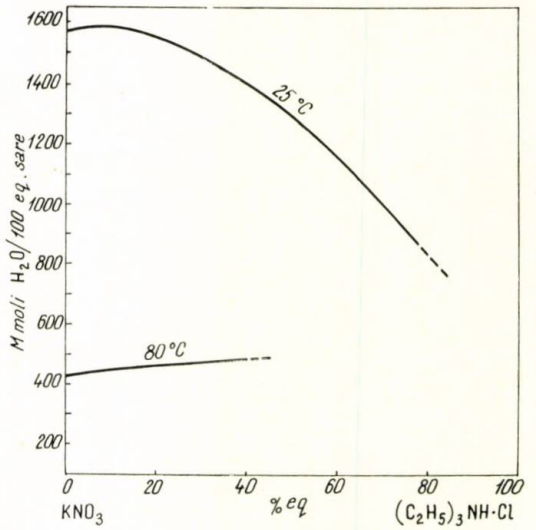


Fig. 4. Sistemul KNO_3—$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$—H_2O.

Tabela 4

Nr. probei	t, °C	Cl^- (%)	M $\left(\frac{\text{moli } H_2O}{100 \text{ eq. sare}}\right)$	Faza solidă
411	25	11,95	1479,4	KNO_3
412	25	25,45	1406,6	KNO_3
413	25	37,11	1309,6	KNO_3
414	25	51,60	1184,1	KNO_3
415	25	64,19	1017,3	KNO_3
416	25	70,03	912,3	KNO_3
417	25	77,88	769,8	KNO_3
421	80	2,86	335,2	KNO_3
422	80	13,21	358,4	KNO_3
423	80	22,57	368,3	KNO_3
424	80	29,93	375,2	KNO_3
425	80	40,11	385,2	KNO_3

% NO_3 = 100 − % Cl^-

saline" a soluțiilor eutonice e_1^{80}, e^{80} și e^{80} la mărirea temperaturii.

Aceste particularități ale sistemului cuaternar determină o reducere substanțială a cîmpului de cristalizare a azotatului de potasiu la ridicarea temperaturii și, deci, la micșorarea corespunzătoare a randamentelor de cristalizare.

Concluzii

Studiul echilibrului în sistemul cuaternar $K^+—(C_2H_5)_3NH^+—NO_3^-—Cl^-—H_2O$ la temperaturile de 25 și 80°C a arătat că KNO_3 și $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ formează „perechea stabilă" a sistemului reciproc. La 25°C cea mai mare parte din suprafața cîmpurilor de cristalizare revine cîmpului de cristalizare a azotatului de potasiu ($e_1^{25}—E_2^{25}—E_1^{25}—e_4^{25}—KNO_3$). La

Tabela 5

Nr. probei	t, °C	Compoziția ionică a sării dizolvate (% eq)			M $\left(\frac{\text{moli } H_2O}{100 \text{ eq sare}}\right)$	d, g/cm³	Faza solidă
		K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$	NO_3^-			
511	25	2,25	97,75	40,91	362,9	1,035	$KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
512	25	1,34	98,66	56,75	269,2	—	$KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
513	25	1,16	98,84	70,60	234,6	1,050	$KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
E_1^{25}	25	0,91	99,09	93,83	63,3	1,068	$KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl + (C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$
521	80	2,62	97,48	63,53	149,4	1,022	$KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
522	80	2,64	97,36	65,90	133,5	—	$KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
523	80	2,69	97,31	86,00	70,1	—	$KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
E_1^{80}	80	2,70	97,30	95,40	35,5	—	$KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl + (C_2H_5)_3NH \cdot NO_3$

% eq K^+ + % eq $(C_2H_5)_3NH^+$ = % eq Cl^- + % eq NO_3^- = 100

Tabela 6

Nr. probei	t, °C	Compoziția ionică a sării dizolvate (% eq)			M $\left(\frac{\text{moli } H_2O}{100 \text{ eq sare}}\right)$	d, g/cm³	Faza solidă
		K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$	NO_3^-			
611	25	81,90	18,10	29,34	858,2	1,179	$KCl + KNO_3$
612	25	77,23	22,77	27,62	863,3	1,166	$KCl + KNO_3$
613	25	66,28	33,72	25,55	885,0	—	$KCl + KNO_3$
614	25	58,15	41,85	24,10	890,1	—	$KCl + KNO_3$
615	25	50,15	49,85	22,90	885,6	1,104	$KCl + KNO_3$
616	25	30,08	69,92	21,65	826,2	—	$KCl + KNO_3$
617	25	18,38	81,62	22,79	734,6	1,047	$KCl + KNO_3$
618	25	6,00	94,00	28,83	532,2	1,032	$KCl + KNO_3$
E_2^{25}	25	2,62	97,38	35,66	408,0	1,032	$KCl + KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
619	25	3,67	96,33	8,55	420,8	—	$KCl + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
621	80	91,70	8,30	66,59	345,1	1,382	$KCl + KNO_3$
622	80	89,28	10,72	65,95	349,3	—	$KCl + KNO_3$
623	80	82,93	17,07	64,32	357,7	—	$KCl + KNO_3$
624	80	72,90	27,10	61,42	370,0	—	$KCl + KNO_3$
625	80	51,87	48,13	58,44	388,0	1,098	$KCl + KNO_3$
626	80	28,35	71,65	55,61	389,8	1,073	$KCl + KNO_3$
627	80	25,33	74,67	55,35	386,5	1,070	$KCl + KNO_3$
E_2^{80}	80	2,49	97,51	56,55	239,4	1,018	$KCl + KNO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
628	80	2,49	97,51	51,10	262,3	1,016	$KCl + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
629	80	2,27	97,73	32,52	273,2	1,012	$KCl + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$

% eq K^+ + % eq $(C_2H_5)_3NH^+$ = % eq Cl^- + % eq NO_3^- = 100

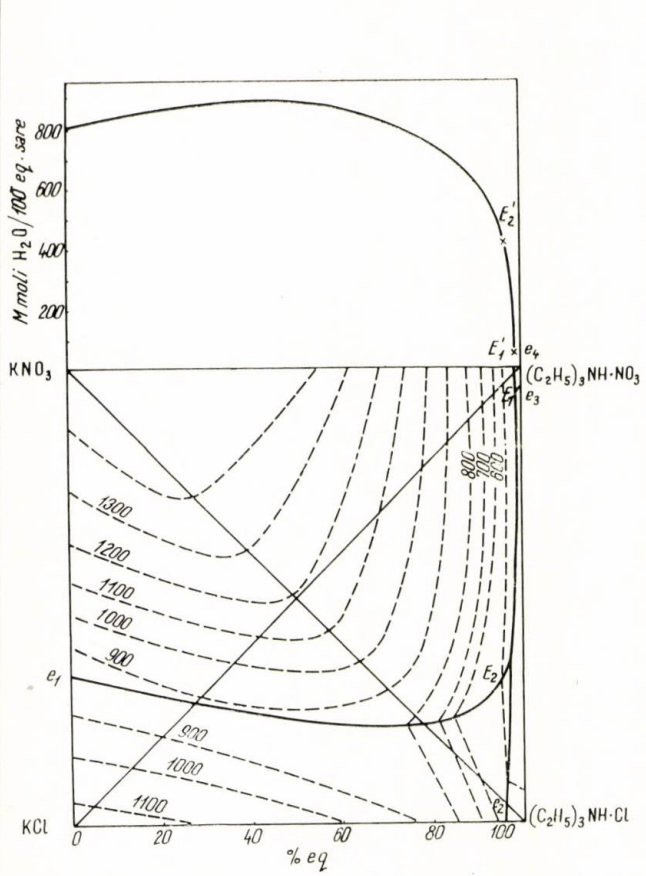


Fig. 5. Sistemul K^+—$(C_2H_5)_3NH^+$—NO_3^-—Cl^-—H_2O la 25°C.

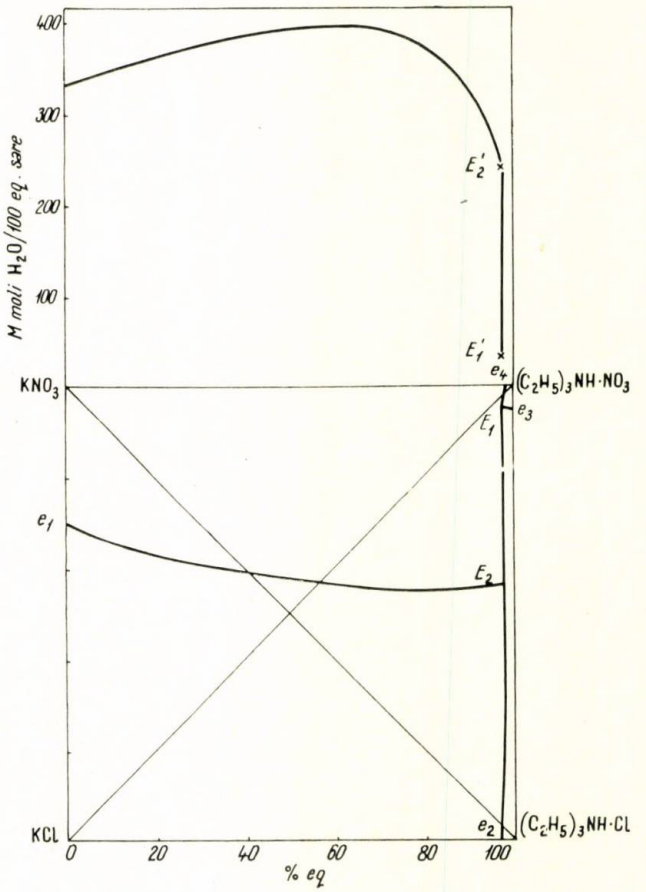


Fig. 6. Sistemul K^+—$(C_2H_5)_3NH^+$—NO_3^-—Cl^-—H_2O la 80°C.

80°C, suprafaţa cîmpului de cristalizare a azotatului de potasiu se reduce, transformarea clorurii de potasiu în azotat de potasiu devenind posibilă numai la utilizarea rapoartelor molare $(C_2H_5)_3NH \cdot NO_3/KCl$ mult mai mari decît 1 şi numai cu randamente scăzute.

Diagramele de echilibru trasate permit stabilirea tuturor datelor necesare elaborării unui proces ciclic de obţinere a azotatului de potasiu din clorură de potasiu şi acid azotic.

Bibliografie

1. Pozin, M. E. În: Tehnologhia mineralnih solei, Himia, Leningrad, 2, 1970, p. 1222.
2. Moldovan, I. şi Chivu, Gh. Tehnologia îngrăşămintelor minerale, Ed. tehnică, Bucureşti, **2,** 1964, p. 349.
3. Haug, H. şi Albright, L. În: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop. **4,** nr. 3, 1965, p. 241.
4. Pfeifer, K. W., DiFranco, V. I. şi Albright, L. În: J. Agr. Food Chem. **15, 6,** 1967, p. 949.
5. Spealman, M. L. În: Chem. Eng. **72,** nr. 23, 1965, p. 198.
6. Baniel, A. şi Blumberg, R. În: Chim. Ind. (Paris), **78,** 1957, p. 327.
7. Verhovskaia, E. M., Shokin, I. N. şi Kuzneţova, A. G. În: Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst. **51,** 1966, p. 124.
8. Verhovskaia, E. M., Shokin, I. N. şi Kuzneţova, A. G. În: Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst. **60,** 1969, p. 19.
9. Shokin, I. N., Kuzneţova, A. G. şi Verhovskaia, E. M. În: Him. Promişl. 1970, p. 689.
10. Matuszewska, L. În: Przem. Chem. **38,** 1959, p. 329.
11. Segar, T. W. U.S. 3433584, **18,** mart., 1969.
12. Schmalfeldt, H. şi Volmer, W. Ger. 974061, sept. 1, 1960.
13. Leroy, A. Belg. 740757, april. 1, 1970, cf. C.A. **74,** 89248 k.
14. Filipescu, L. şi Pincovschi, E. În: Rev. Chim. **22,** 1971, pag. 339.
15. Filipescu, L. În: Rev. Chim., **22,** 1971, p. 533.
16. Filipescu, L. În: Rev. Chim. **23,** 1972, p. 25.
17. Ionescu, T. şi Filipescu, L. În: Rev. Chim., **23,** 1972, p. 123.
18. Jarzebowska, J. şi Fredoowicz, S. În: Chemik, **22,** 1969, p. 373.
19. Filipescu, L. În: Rev. Chim., **22,** 1971, p. 9.
20. Broock, M. T. şi Hannum, N. I. În: Anal. Chem. **27,** 1955, p. 1372.
21. Cottrell, T. L. şi Gill, J. E. În: J. Chem. Soc. 1951, p. 1798.
22. LeChâtelier, H. În: Compt. Rend. **172,** 1921, p. 345.
23. Jänecke, E. În: Z. Angew. Chem. **20,** 1907, p. 1559.
24. Seidell, A. În: Solubilities of inorganic and metal-organic compounds, D. van Nostrand, Comp. Inc., New York, 1, p. 756.
25. Uspenskaia, L. I. şi Bergman, A. G. În : Zhur. Obsh. Khim. **25,** 1955, p. 2 028.

A. Cornea şi T. Segărceanu

Extracţia indiului şi staniului din electrolitul de la rafinarea plumbului brut

În ultimul timp, procedeul de rafinare electrolitică a plumbului brut în mediu de H_2SiF_6 a căpătat o extindere din ce în ce mai mare [1]. Metalele neferoase, rare şi preţioase, colectate în plumbul brut, în procesul pirometalurgic de topire, se repartizează la operaţia de purificare electrolitică în funcţie de potenţialele de electrod, concentrîndu-se în special, în electrolit (Zn, In, Cd, Sn) şi în nămolul anodic (Sb, Bi, Sn, Cu, Au, Ag). Concentraţia metalelor din electrolit creşte în timpul electrolizei, limitînd folosirea acestuia în ciclul electrolizei. În literatură există indicaţii asupra prelucrării electrolitului epuizat prin metoda hidrometalurgică cu H_2SO_4 [2]. Pentru a înlătura unele dezavantaje ale acestui procedeu, s-a cercetat utilizarea metodei de extracţie lichid-lichid [3, 4] la prelucrarea electrolitului, prin care să se recupereze metalele utile şi să se reutilizeze electrolitul.

După datele din literatura de specialitate [5—9] şi din cercetările efectuate de autori [10, 11] a rezultat că acizii alchilfosforici reprezintă un agent foarte eficace de extracţie şi de separare selectivă a unor metale aflate în soluţii sub formă de complecşi cationici. Calităţile deosebite ale HDEHP ca dizolvant, precum şi unele avantaje ale metodei de extracţie lichid-lichid au impulsionat studiul mecanismelor şi al echilibrelor de extracţie a metalelor din medii de H_2SO_4, H_3PO_4, $H_2C_2O_4$, HNO_3, $HClO_4$, HCl [5, 9, 12, 13, 14], precum şi din mediu de H_2SiF_6 [15].

Din lucrările anterioare [8, 10, 15] a rezultat că extracţia metalelor din soluţia apoasă cu ajutorul HDEHP se bazează pe diferenţa de stabilitate a complecşilor ce se formează de tip cationic în soluţia apoasă s-au de tip chelatic în soluţia organică, ca urmare a reacţiei ionice şi de solvatare de forma următoare:

$$\left[Me^{+n}\right]_a + \frac{m}{2}\left[H_2X_2\right]_0 \rightleftarrows \left[(m-n)\ HX \cdot MeXn\right]_0 + n\left[H^+\right]_a \quad (1)$$

Conform legii acţiunii masei, echilibrul poate fi deplasat într-un sens sau în altul în funcţie de concentraţia componenţilor, iar la condiţii constante ($\gamma \sim 1$) viteza de reacţie depinde de natura metalului supus extracţiei.

S-a constatat că ionii: SO_4^{2-} şi SiF_6^{2-}, în prezenţa unei acidităţi reduse (sub 1,5 M), favorizează extracţia In^{3+}, Sn^{4+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, în timp ce ionii Cl^-, F^-, însoţiţi de o aciditate mai ridicată, favorizează reextracţia acestor metale. În general, metalele bivalente (Zn, Pb, Cd, Fe, Mn etc.) şi cele incluse în grupări anionice (Ge, As, Se, Te, Au, V^{4+}, Cr^{4+} etc.), nu se extrag. În cele ce urmează se prezintă rezultatele aplicării procedeului de extracţie lichid-lichid la prelucrarea electrolitului epuizat, în scopul recuperării cît mai avansate a indiului şi staniului.

LUCRĂRI EXPERIMENTALE

a. *Materiale.* Soluţiile apoase s-au preparat din electrolitul epuizat provenit de la electroliza plumbului şi din soluţii de H_2SiF_6 de la USAS-Năvodari. Ca agent de extracţie s-a folosit HDEHP sintetizat prin esterificarea alcoolului 2-etil-hexilic cu P_2O_5 (cu 56—60% diester), care s-a dizolvat în petrol lampant, rafinat la concentraţia dorită. Caracteristicile materialelor sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

CARACTERISTICILE MATERIALELOR

Caracteristicile	Electrolit		Materialele		
	I	II	H_2SiF_6	HDEHP	Petrol lampan
Compoziţia, g/l					
In	11,40	16,88	—	—	—
Sn	4,65	12,52	—	—	—
Pb	47,50	45,00	—	—	—
Zn	9,40	4,50	—	—	—
H_2SiF_6	115,0	99,0	245	—	—
HF	4,97	—	5,5	—	—
Densitate g/ml 25°C	1,183	1,185	1,226	1,025	0,806
Indice de aciditate, mg KOH/g	—	—	—	350	0
Indice de refracţie	—	—	—	1,423	—
Viscozitatea dinamică, cP	—			120	1,233

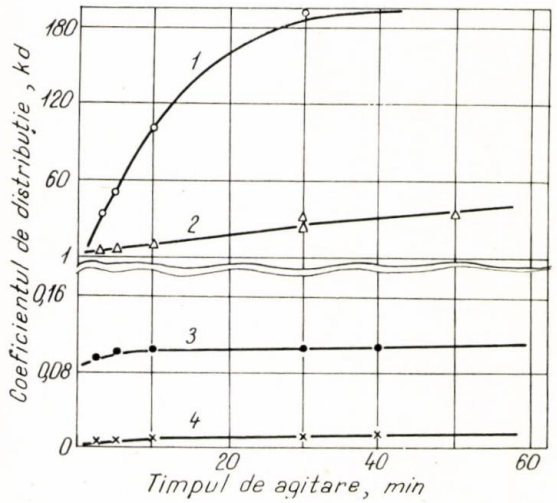


Fig. 1. Variația coeficientului de distribuție în funcție de timpul de agitare.

Nr.	HDEHP	H_2 Si F_6	Soluția Me	g/l
1	0,88	0,93	In	3,79
2	0,88	0,93	Sn	3,85
3	0,88	0,93	Pb	39,5
4	0,88	0,93	Zn	4,5

b. *Modul de lucru.* Contactarea celor două faze lichide nemiscibile s-a realizat în pîlnii de separare, pe volume de 25—500 ml, agitate cu un agitator mecanic cu excentric. După liniștirea și separarea fazelor, conținutul de metale s-a analizat prin metoda polarografică.

Distribuția metalelor în funcție de diferiți parametri s-a calculat fie sub forma coeficientului de distribuție:

$$K_d = \frac{[Me]_o}{[Me]_a} \qquad (2)$$

fie sub forma extracției procentuale:

$$E\,\% = \frac{K_d}{1 + K_d} \cdot 100 \qquad (3)$$

Prelucrarea soluțiilor de electrolit a fost urmată de operațiile de extracție, de spălare a extractului de impurități (Zn, Pb) și de reextracția selectivă a In și Sn, în funcție de diferiți parametri variabili.

REZULTATELE LUCRĂRILOR EXPERIMENTALE

Extracția lichid-lichid se bazează pe procesul de transfer de substanță dintr-o fază în alta, a cărei viteză este dată de legea difuziunii fizice a lui Fick. În cazul cînd extracția ionilor metalici este însoțită și de o reacție chimică rapidă și ireversibilă, la care rezistența la transfer este limitată numai în faza organică, ecuația vitezei de transfer are forma [16]:

$$N = \frac{1}{x} \cdot \frac{Ds}{D_{Me}} S \cdot k_s \cdot C_s \cdot t \qquad (4)$$

Din această relație rezultă că extracția depinde de timpul de contactare a fazelor, de concentrația dizolvantului și a celorlalți componenți, precum și de gradul de turbulență a sistemului experimentat.

În lucrarea precedentă [15] s-a stabilit că extracția unui metal din soluții sintetice de H_2SiF_6 crește cu timpul de contact al fazelor și cu concentrația dizolvantului și scade cu concentrația metalelor și cu aciditatea soluției apoase.

În cazul prelucrării soluțiilor industriale multicomponente, gradul de extracție a metalelor va fi influențat de concentrația și de prezența simultană a metalelor din soluție.

1. Extracția metalelor din soluții multicomponente

a. *Influența timpului de agitare a fazelor.* Distribuția metalelor la extracție în funcție de timpul de agitare este prezentată în diagrama din figura 1. Și în acest caz se observă influența favorabilă a factorului timp asupra extracției, cu mențiunea că valoarea acesteia în cazul electrolitului este mai mică cu 1—3% decît în cazul soluțiilor sintetice cu un singur metal. Dacă extracția indiului atinge valori maxime, la un timp de contact de 3—5 min, pentru celelalte metale echilibrul de distribuție se realizează după un timp de contact de circa 30 min pentru metalele bivalente Zn, Pb și de circa 60 min pentru Sn. Aceasta se explică prin stabilitatea mai mare a complecșilor de Sn, Zn, Pb în raport cu cel al In și pe barierele spațiale care apar la formarea complecșilor organici hexacoordinați, din cauza razelor ionice mici ale acestora ($r_{Sn^{4+}} = 0,64$; $r_{Zn^{2+}} = 0,74$; $r_{Pb^{2+}} = 1,24$) Indiul are o capacitate mică de hidratare, iar raza

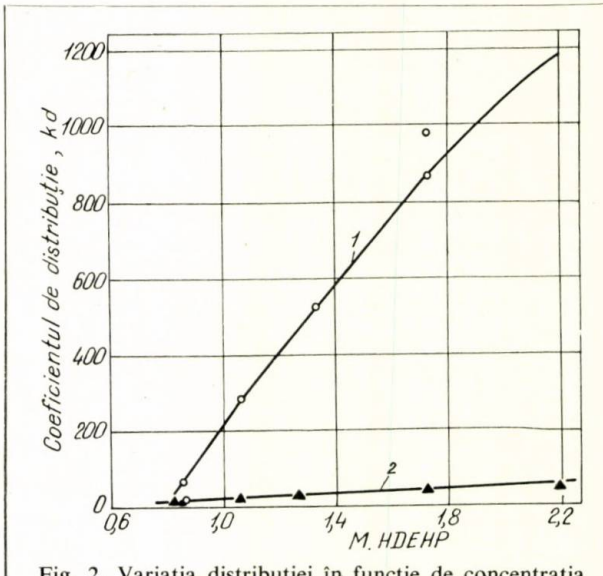


Fig. 2. Variația distribuției în funcție de concentrația dizolvantului (3, și 4 în fig. 3)

Nr.	H_2 și F6 M	Agitație t min	Me	Conc. g/l
1	0,93	10	In	11,4—16,8
2	0,93	10	Sn	4,6—12,5
3	0,93	10	Pb	45,8—47,5
4	0,93	10	Zn	2,5—9,4

ionică este mai mare ($r_{In^{3+}} = 0,94$), ceea ce permite formarea cu uşurinţă a unui complex chelatic, conform reacţiei (1), fără piedici spaţiale.

Avîndu-se în vedere valoarea mică a distribuţiei Pb şi Zn în raport cu cea a In şi Sn şi, în scopul extracţiei cît mai avansate a In şi Sn se consideră timpul optim de extracţie de 45—55 min.

b. *Influenţa concentraţiei dizolvantului.* Diagramele din figurile 2 şi 3 arată că extracţia metalelor din electrolit creşte cu concentraţia agentului de extracţie din faza organică, ceea ce dovedeşte că trecerea metalelor dintr-o fază în cealaltă este însoţită de o reacţie chimică.

Deoarece se urmăreşte extracţia cantitativă numai a In şi Sn, creşterea concentraţiei solventului este limitată de creşterea nedorită a extracţiei celorlalte metode prezente, considerate ca impurităţi (Zn, Pb, Fe etc.).

Din datele experimentale rezultă o concentraţie optimă de HDEHP în soluţia organică de 25—35% vol., în funcţie de concentraţia metalelor din electrolit, care se alege în aşa fel ca raportul molar, dizolvant: metal, să fie mai mare ca 10.

2. *Spălarea extractului organic*

Spălarea extractului organic s-a realizat prin contactarea acestuia cu o soluţie acidă în anumite rapoarte de volum, în scopul îndepărtării din extract a Pb, Zn, Cu, Fe, care au fost antrenate alături de indiu şi staniu. Această spălare a impurităţilor s-a studiat în funcţie de natura agentului de spălare şi de numărul treptelor de contactare.

Spălarea extractului cu o soluţie de H_2SO_4 5 M (tabela 2) nu a dat rezultate bune, deoarece, pe lîngă un consum mare de H_2SO_4, în decursul operaţiei se formează un precipitat de $PbSO_4$ şi de SiO_2, care compromite atît separarea fazelor, cît şi recircularea electrolitului.

Spălarea extractului organic cu o soluţie de H_2SiF_6 a dat rezultate bune, în sensul că s-a evitat apariţia precipitatelor şi a emulsiilor, s-au redus pierderile de In şi Sn din soluţia de spălare, s-a realizat o îndepărtare bună a Pb şi Zn din extract, iar soluţia de

Tabela 2

DATELE SPĂLĂRII EXTRACTULUI ORGANIC „E" CU O SOLUŢIE 5 M H_2SO_4, „S"

Nr. crt.	Extract		Organic Me g/l	Raport vol E:S	Distribuţia Me%		
	% HX	Me			Treptele de spălare		
					I	II	III
1	20	In	15,35	10 : 1	7,5	6,5	4,25
		Sn	6,76	10 : 1	8,5	6,0	3,50
		Pb	3,9	10 : 1	81	16	3,0
		Zn	0,08	10 : 1	90	9	1,0
2	40	In	16,84	10 : 1	0,8	0,3	0,14
		Sn	7,76	10 : 1	0,7	0,6	0,20
		Pb	10,5	10 : 1	73,4	14,4	7,6
		Zn	0,07	10 : 1	88,0	7,8	4,1
3	40	In	16,85	70 : 1	0,65	0,55	0,25
		Sn	10,0	70 : 1	1,82	1,2	0,60
		Pb	8,7	70 : 1	34,9	32,0	19,5
		Zn	0,08	70 : 1	25	56	12

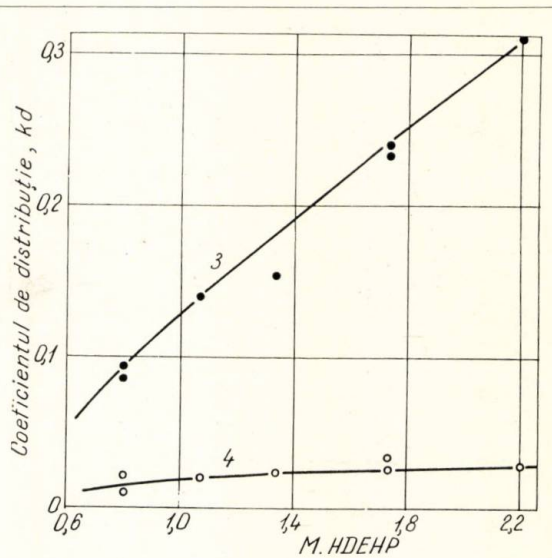


Fig. 3. Variaţia distribuţiei în funcţie de concentraţia dizolvantului (1 şi 2 în figura 2)

Nr.	H_2SiF_6 M	Agitare t min.	Me	Conc. g/l
1	0,93	10	In	11,4—16,8
2	0,93	10	Sn	4,6—12,5
3	0,93	10	Pb	45,8—47,5
4	0,93	10	Zn	2,5—9,4

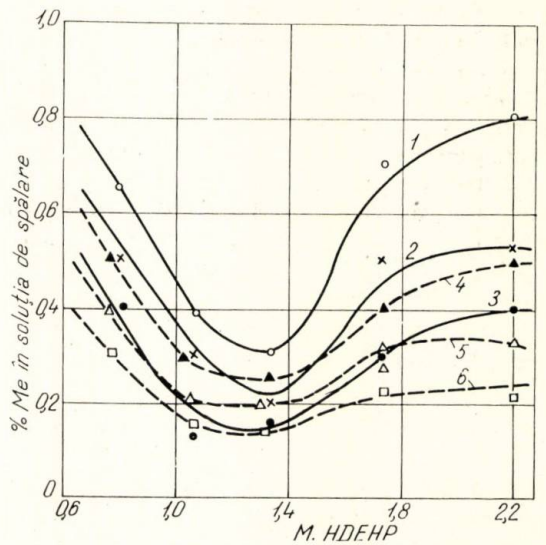


Fig. 4. Repartiţia metalelor în soluţia de spălare a extractului organic în funcţie de concentraţia dizolvantului

Nr.	Extract în		Treapta spălare	Agitare min.
	Me	g/l		
1	In	11,2—16,8	I	5
2	In	11,2—16,8	II	5
3	In	11,2—16,8	III	5
4	Sn	3,7—11,1	I	5
5	Sn	3,7—11,1	II	5
6	Sn	3,7—11,1	III	5

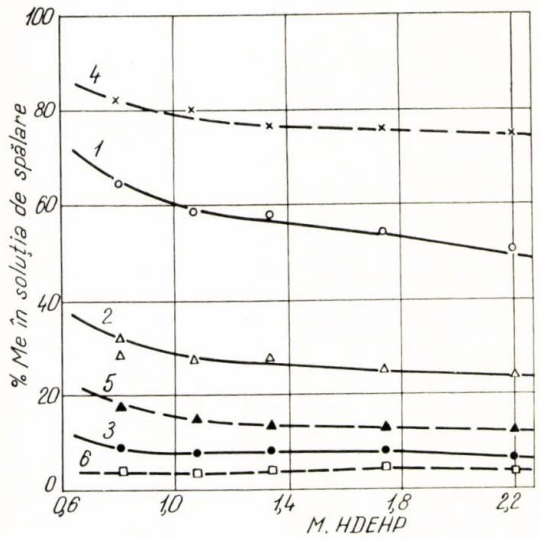


Fig. 5. Repartiția metalelor în soluția de spălare a extractului organic în funcție de concentrația dizolvantului

Nr.	Extract inițial		Trepte spălare	Agitare min.
	Me	g/l		
1	Pb	4.7—14,3	I	5
2	Pb	4,7—14,3	II	5
3	Pb	4,7—14,3	III	5
4	Zn	0,05—0,16	I	5
5	Zn	0,05—0,16	II	5
6	Zn	0,05—0,16	III	5

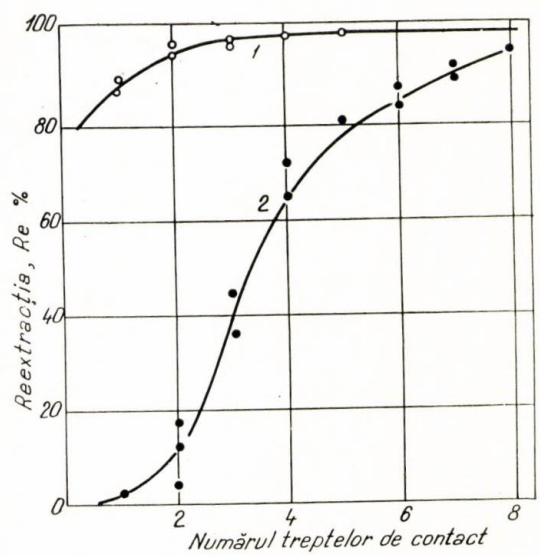


Fig. 6. Reextracția metalelor în funcție de numărul treptelor de contactare a fazelor.

Nr.	E:RE Vol	HCl M	Extract		Agit. min.
			Me	g/l	
1	10:1		In	9,2—16,4	5
2	10:1		Sn	4,5—9,5	5

spălare s-a putut recircula fie în procesul de electroliză, fie la soluția de alimentare a unui nou ciclu de extracție.

S-a folosit o soluție cu 200—250 g/l H_2SiF_6, cu care s-a contactat extractul organic timp de 5—10 min, la un raport volumetric E : S = 10 : 1—50 : 1. Principalele rezultate sînt prezentate în diagramele din figurile 4 și 5 în funcție de concentrația inițială a dizolvantului din faza organică. Se constată că pierderile minime de indiu și staniu în soluția de spălare au loc în cazul utilizării unei faze organice de HDEHP cu o concentrație cuprinsă între 1,1 și 1,6 M, ceea ce corespunde cu valoarea optimă stabilită la extracție (30—35%, vol.). La concentrații mai mici de dizolvant, complecșii extractibili nu sînt solvatați complet, fiind astfel instabili, iar la concentrații mai mari — pierderile sînt determinate de creștere a solubilității fazei organice în soluția de spălare. În aceste condiții, îndepărtarea Pb și Zn din extract este aproape totală, cu mențiunea că la concentrații de HDEHP mai mari de 1,8 M, (40% vol.) sînt necesare patru trepte de spălare pentru îndepărtarea totală a plumbului.

3. *Reextracția indiului și a staniului din extractul organic*

În lucrări anterioare [4, 11] s-a arătat că soluțiile de HCl constituie un agent eficace de reextracție a metalelor în general din faza organică, deoarece la contactarea celor două faze echilibrul de distribuție este mult deplasat în favoarea fazei apoase. În aceste condiții se descompune complexul organic de tip chelatic și se formează complecși anionici de tipul $(In\ Cl_y)^{3-y}$ (unde $3 < y < 6$) sau $FeCl_4^-$ și $SnCl_6^{2-}$, complecși care nu mai sînt extractibili. Viteza de formare a acestor clorocomplecși, sau viteza de reextracție este foarte mare pentru In^{3+} și foarte mică pentru Sn^{4+} (și Fe^{3+}). Din condițiile cinetice diferite de formare sau descompunere a complecșilor rezultă posibilitatea separării acestor metale la reextracție. Astfel, pentru In^{3+} este suficient un timp de contact de 3 min pentru atingerea echilibrului, în timp ce pentru Sn^{4+} se cere o contactare de peste 60 min, iar acest echilibru este influențat de concentrația soluției de HCl și este independent de concentrația dizolvantului.

În diagrama din figura 6 sînt prezentate curbele reextracției In și Sn cu o soluție 8M HCl în funcție de numărul treptelor de contactare a fazelor. Se observă că în primele 2 trepte de contact se reextrag peste 95% In și mai puțin de 10% Sn, respectiv se obține un reextract care conține 50—80 g/l In și 2—4 g/l Sn, dacă timpul total de contactare nu depășește 10 min. În continuare se reextrage Sn și restul de In, fie prin prelungirea timpului de contactare a fazelor lichide pînă la 50—60 min, fie prin creșterea numărului treptelor de contactare, menținînd constant raportul volumetric al fazelor.

Experimentările efectuate în mod discontinuu în condiții optime determinate au dus la obținerea unui reextract de In cu un randament de recuperare de 94—95% (și 1—3% Sn) și a unui reextract de Sn cu un randament de recuperare de 86% (1—2% In).

Obținerea metalelor tehnice (98%) din reextractele clorhidrice s-a realizat prin cementări selective cu aluminiu după metodele cunoscute. Randamente și mai bune s-au obținut în proces continuu.

Concluzii

S-a studiat distribuţia între două faze a In Sn, Pb şi Zn din electrolitul epuizat de la rafinarea Pb brut în mediu de H_2SiF_6, care s-a prelucrat prin metoda extracţiei lichid: lichid cu acid di- 2-(etilhexil) fosforic dizolvat în petrol lampant. Urmărind recuperarea In şi Sn şi separarea acestora de Pb şi Zn, s-au studiat operaţiile de extracţie, de spălare a extractului şi de reextracţie, în funcţie de timpul şi de numărul treptelor de contactare a fazelor, de concentraţia în dizolvant a fazelor organice şi de natura agentului de spălare.

S-a stabilit că la extracţia în flux discontinuu concentraţia optimă a dizolvantului este cuprinsă între 1,1 şi 1,6 M HDEHP, cînd randamentele de extracţie a In şi Sn sînt 99% şi, respectiv 90%, iar pierderile acestora în procesul de spălare sînt minime (0,5—1,5%).

Deşi la extracţia In echilibrul se realizează în 3—5 min, totuşi este necesar un timp de contactare a fazelor de 45—55 min, pentru a se extrage şi Sn, care are o viteză mai mică de formare a complexului organic extractibil.

În aceste condiţii şi păstrînd un raport molar HDEHP: In $\geqslant$ 10, randamentul de extracţie a Pb şi Zn este mic, iar cantităţile extrase se îndepărtează prin spălarea extractului cu o soluţie de 200—250 g/l H_2SiF_6.

S-a stabilit că la operaţia de reextracţie cu o soluţie de HCl 8—9 M, pe baza condiţiilor cinetice diferite de descompunere a complecşilor organici şi de formare a clorocomplecşilor se poate realiza separarea In de Sn, folosind un timp de reextracţie de circa 10 min pentru In (randament de recuperare de 94—95%) şi în continuare de 50—60 min pentru Sn (randament de recuperare de 86%).

Notaţii

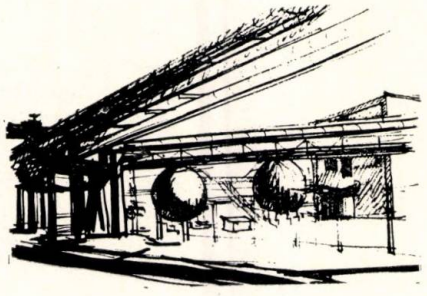
Me^{n+} — cation metalic n — valent;
HX — acid alchilfosforic, monomer;
H_2X_2 — acid alchilfosforic, dimer;
X — anion alchilfosforic, $(RO)_2PO_2$;
HDEHP — acidul di-(2-etilhexil)fosforic, $(RO)_2P(O)OH$;
R — radical organic, $C_{18}H_{17}O$;
n — numărul valenţelor libere ale metalului;
RE — reextract;
m — numărul total de moli de agent de extracţie (HDEHP) necesar reacţiei de schimb sau solvatării complexului;
$m/2$ — numărul dimerilor de solvent;
$[\ ]$ — concentraţia, moli/l;
K_d — coeficientul sau constanta de distributie;
M — molaritate;
$E\%$ — extracţia procentuală;
N — cantitatea de substanţă transferată sau extrasă, moli;
S — suprafaţa de contact a fazelor, cm^2;
k — coeficientul parţial de transfer de masă în raport cu o fază, cm/s;
D — coeficient de difuziune, cm^2/s;
c — concentraţia medie dintr-o fază, $moli/cm^3$;
t — timpul de contact, min (s);
x — coeficient stoechiometric;
r — raza ionică, Å;
γ — coeficient de activitate.

Indici:

a — faza apoasă;
o — faza organică;
s — dizolvant activ din faza organică (reactant).

Bibliografie

1. Freni, E. În: La Metallurgia Italiana. **60**, nr. 3, mart. 1968 p. 67—68.
2. Schreiter, W. În: Seltene Metalle, Cap. Indium **2**, Ediţia 1962 (Leipzig), p. 19—67.
3. Segarceanu, T., Cornea, A. şi Mercea, V. Procedeu de obţinere a indiului şi staniului din plumbul brut. Brevet R.S.R. nr. 48914 din 30.09.1966.
4. Segărceanu, T. şi Cornea, A. În: Lucrările celui de al 39-lea Congres internaţional de chimie industrială — Bucureşti, 7—11 sept. 1970, vol. 3.
5. Blake, C. A., Baes, C. F., Brown, K. B., Coleman, C. F. şi White, J. C. În: Proceedings of the second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, U.N. sept. 1958, Conf. 15 P/1550, **20**, p. 289—298.
6. Baes, C. F. Jr. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1962, p. 707—720.
7. Levin, I. S. şi Mihailov, V. I.; În: Dokl. Akad. Nauk. S.S.S,R., **130**, nr. 6, 1961, p. 1392—1394.
8. Levin, I. S. În: J. Prikl. Him. nr. 11/ noiemb. 1962, p. 2 368—2 379.
9. Levin, I. S. ş.a. În: XX-th Intern. Congr. of Pure and Applied Chemistry U.R.S.S. Moscova, 12—18 iul., 1968.
10. Cornea, A. şi Segărceanu, T. În: Rev. Chim. (România), **15**, nr. 12, dec. 1964. p. 723—729.
11. Cornea, A., Segărceanu, T., Moldovan, I. şi Joloncovschi, A. În: Lucrările celei de-a III-a Conferinţe republicană de chimie, Timişoara, 27—30 iun. 1966; Rev. Chim. (România), 17, nr. 11, nov. 1966, p. 672—675.
12. Kan, Kimura. În: Bulletin of the Chemical Society of Japan, **33**, nr. 8, aug. 1960, p. 1 038; **34**, nr. 1, ian. 1961, p. 63—68.
13. Sato, T. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **20**, nr. 8, aug. 1965, p. 1865—1860.
14. Lascorin, B. N. ş.a. În: J. Prikl. Himii, nr. 10, oct. 1960, p. 2 172—2 179.
15. Cornea, A. şi Segărceanu, T. În: Rev. Chim. (România) în redacţie 1971.
16. Ramm, V. M. În: Absorbţionnie proţessî v himicescoi promşlennosti, Moscova 1961.



A. Aloman şi R. Pascu

DIAGRAME PENTRU PROCESUL DE OBŢINERE A MONOCRISTALELOR DE GERMANIU PRIN METODA TRAGERII DIN TOPITURĂ

Principala metodă utilizată pentru obţinerea monocristalelor de germaniu o constituie tragerea din topitură [1—6]. Această metodă prezintă următoarele avantaje: obţinerea unor monocristale cu orientare riguroasă, în funcţie de alegerea amorsei; frontul de cristalizare nu este în contact cu materialul creuzetului şi tensiunile interne în monocristal sînt reduse; productivitate mare; calitate ridicată a monocristalelor. Metoda este adecvată pentru germaniu, întrucît acesta nu prezintă transformări alotropice şi nu sublimează la presiunea obişnuită, înainte de topire.

Materialul policristalin este introdus într-un creuzet de cuarţ (fig. 1), încălzit prin inducţie, cu rezistenţă electrică sau cu fascicul de electroni. Încălzirea se face la o temperatură superioară cu cîteva grade temperaturii de topire a germaniului. Procesul de tragere a monocristalului din topitură se realizează cu ajutorul unei amorse monocristaline orientate, executată din acelaşi material. Incinta de tragere poate fi vidată ($1 \cdot 10^{-5}$ torri) sau poate conţine hidrogen sau argon.

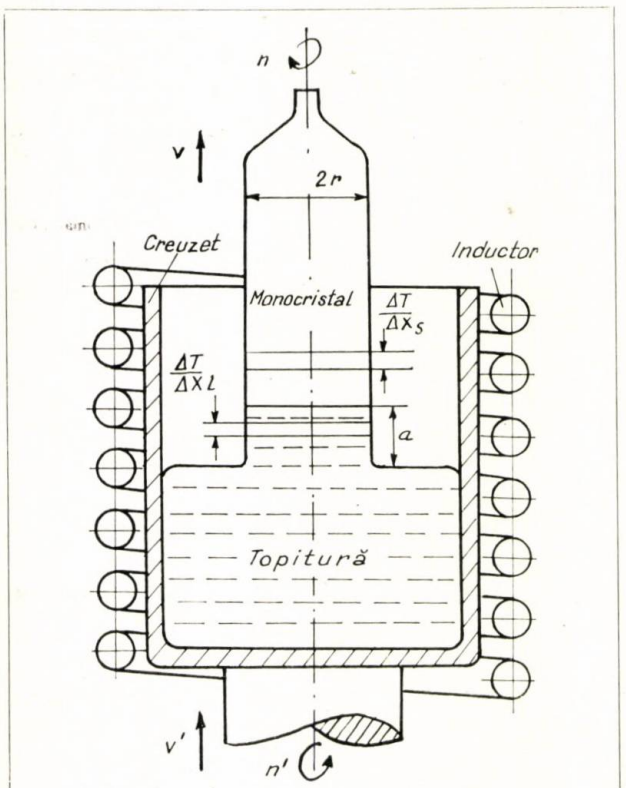


Fig. 1. Schema procesului de tragere a monocristalelor din topitură.

Parametrii procesului de tragere sînt următorii:

— viteza de tragere a monocristalului (pentru instalaţiile existente, $v = 0 \div 0{,}05$ cm/s);

— viteza de rotaţie a amorsei ($n = 0 \div 2$ rot/s);

— viteza de ridicare a creuzetului ($v = 0 \div 0{,}001$ cm/s);

— viteza de rotaţie a creuzetului ($n = 0 \div 0{,}7$ rot/s);

— gradul de supraîncălzire a topiturii ($T—T_0$);

— raza monocristalului tras (r);

— gradientul de temperatură pe lungimea lingoului monocristalin ($\Delta T/\Delta x_s$);

— gradientul de temperatură pe înălţimea coloanei de topitură antrenată ($\Delta T/\Delta x_l$);

— gradul de agitare a topiturii;

— gradientul de temperatură radial în topitura din creuzet;

— gradientul de temperatură vertical în topitura din creuzet;

— calitatea amorsei (perfecţiune cristalină şi orientare);

— mărimea vidului;

— gradul de puritate a hidrogenului sau argonului (dacă tragerea se efectuează în hidrogen sau argon);

— presiunea hidrogenului sau argonului;

Calitatea monocristalelor obţinute depinde nu numai de alegerea parametrilor optimi, ci şi de respectarea următoarelor condiţii:

— piesele componente ale incintei de tragere să fie curăţate chimic, spălate şi uscate; pentru degazarea lor avansată este necesară recoacerea în vid;

— asamblarea instalaţiei să se facă într-o cameră cu microclimat, cu aer uscat, avînd punctul de rouă de —50°C;

— să existe posibilitatea de variaţie lină şi în limite largi a tuturor vitezelor de antrenare;

— instalaţia trebuie să funcţioneze fără vibraţii;

— să existe o stabilitate riguroasă a parametrilor în timpul funcţionării;

— temperatura să poată fi controlată şi reglată precis ($\pm 0{,}1 \div 0{,}5$°C);

— gazele tehnologice să fie purificate de oxigen şi de vapori de apă (punctul de rouă la locul de utilizare trebuie să fie de —60°C); este de dorit controlul continuu, cu înregistrarea compoziţiei gazelor.

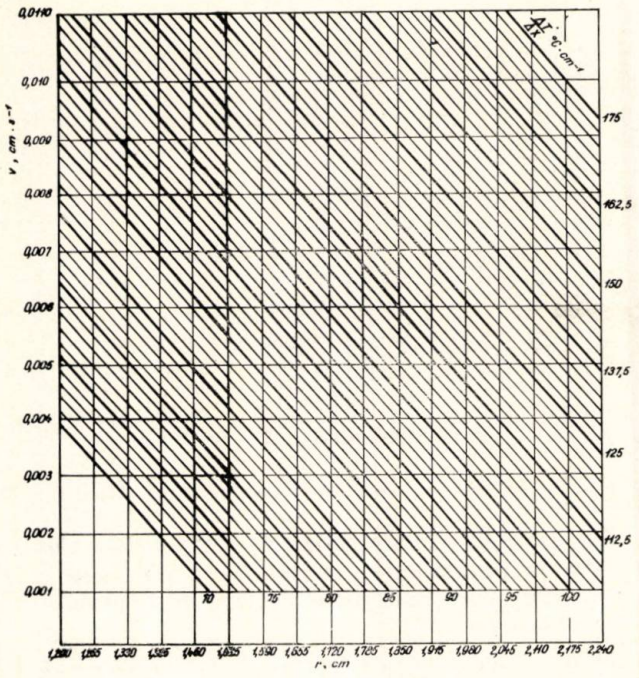


Fig. 2. Diagrama teoretică $v = f\left(r, \frac{\Delta T}{\Delta x}\right)_{T - T_0 = \text{const.}}$

Deoarece tragerea monocristalelor din topitură este un proces de cristalizare dirijată, are loc și o purificare, descrisă de relația (1):

$$C_s = kC_0(1-g)^{k-1} \tag{1}$$

în care:

C_s este concentrația impurității în fază solidă;
C_0 — concentrația inițială a impurității în topitură;
k — coeficientul efectiv de repartiție a impurității între faza solidă și lichidă;
g — fracțiunea din topitură solidificată.

Coeficientul efectiv de repartiție este influențat, în principal, de: coeficientul de repartiție de echilibru, k_0, (depinzînd de tipul diagramei de echilibru element de bază — impuritate); viteza de tragere; viteza de rotație a amorsei; viteza de rotație a creuzetului.

Viteza de tragere este determinată de doi factori, și anume: timpul necesar pentru difuziunea atomilor din topitură în cristal și timpul necesar eliminării căldurii latente de solidificare de la frontul de cristalizare. Primul factor nu este limitativ, deoarece difuziunea se realizează rapid, el are influență, însă, asupra distribuției impurităților. Al doilea factor este hotărîtor în stabilirea vitezei de tragere. La echilibru, suma dintre căldura latentă de solidificare și căldura transmisă cristalului de către coloana de topitură antrenată trebuie să fie egală cu căldură transmisă prin cristal. Din acest bilanț termic, după simplificare cu πr^2 (suprafața frontului de cristalizare), rezultă ecuația:

$$L \cdot \gamma_l \cdot v + \lambda_l \frac{T - T_0}{2\sigma} \cdot r \cdot g \cdot \gamma_l = \lambda_s \frac{\Delta T}{\Delta x} \tag{2}$$

în care:

L este căldura latentă de solidificare;
γ_l — greutatea specifică a topiturii;
v — viteza de tragere;
λ_l — conductivitatea termică a topiturii;
$T - T_0$ — diferența între temperatura de încălzire a topiturii și temperatura de topire a materialului;
r — raza monocristalului tras;
g — accelerația gravității;
σ — tensiunea superficială a materialului topit;
λ_s — conductivitatea termică a monocristalului;
$\frac{\Delta T}{\Delta x}$ — gradientul de temperatură pe lungimea lingoului.

Ecuația (2) indică următorii parametrii principali interdependenți ai procesului: r, v, $T - T_0$ și $\Delta T/\Delta x$. Raza monocristalului este direct proporțională cu gradientul de temperatură în cristal și invers proporțională cu viteza de tragere și cu gradul de supraîncălzire a topiturii. În general, se cere să se obțină o rază cît mai mare, deoarece, cu cît raza lingoului monocristalin este mai mare, cu atît pierderile de material la tăierea plachetelor și la decuparea pastilelor sînt mai mici. Gradientul de temperatură în cristal este, în principal în funcție de diferența $T - T_0$ (direct proporțional) și conductivitatea termică a materialului (invers proporțional).

Din ecuația (2) se pot scrie relațiile:

$$v = \frac{1}{L \cdot \gamma_l}\left[\lambda_s \frac{\Delta T}{\Delta x} - \frac{\lambda_l (T - T_0)}{2\sigma} r \cdot g \cdot \gamma_l\right] \tag{3}$$

$$T - T_0 = \frac{2\sigma}{r \cdot g \cdot \gamma_l \cdot \lambda_l}\left(\lambda_s \frac{\Delta T}{\Delta x} - L \cdot \gamma_l \cdot v\right) \tag{4}$$

Dintre parametrii procesului de tragere, r și $T - T_0$ pot fi relativ ușor controlați chiar în timpul procesului, în timp ce $\Delta T/\Delta x$ este o mărime dificil de determinat. Pentru stabilirea unor diagrame ale parametrilor procesului, s-au considerat funcțiile:

$$v = f\left(r, \frac{\Delta T}{\Delta x}\right)_{T - T_0 = \text{const.}} \tag{5}$$

$$T - T_0 = f\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}, v\right)_{r = \text{const.}} \tag{6}$$

luîndu-se următoarele valori ale caracteristicilor fizico-chimice: $L = 100{,}5$ cal/g; $\gamma_l = 5{,}57$ g/cm^3; $\lambda_l = 0{,}138$ cal/cm·s·grd; $\lambda_s = 0{,}14$ cal/cm·s·grd. $T_0 = 958{,}5$°C; $\sigma = 600$ dyne/cm; $g = 981$ cm/s^2.

Diagrama din figura 2 s-a construit pentru: $T - T_0 = 10$°C; $v = 0{,}001 \div 0{,}011$ cm/s; $r = 1{,}2 \div 2{,}245$ cm; $\frac{\Delta T}{\Delta x} = 70 \div 175$°C/cm cu pasul 1°C/cm pentru $\Delta T/\Delta x = 70 \div 100$°C/cm și cu pasul 2,083°C/cm pentru $\Delta T/\Delta x = 100 \div 175$°C/cm.

Diagrama din figura 3 s-a construit pentru: $r = 1{,}5$ cm; $T - T_0 = 5$—55°C; $\frac{\Delta T}{\Delta x} = 50 \div 390$°C/cm; $v = 0{,}001 \div 0{,}011$ cm/s, cu pasul 0,0005 cm/s.

Calculele pe baza relațiilor (3) și (4), pentru trasarea acestor diagrame, s-au efectuat cu ajutorul unui calculator electronic I.B.M.—360 N.

La folosirea diagramelor, parametrii care se consideră constanți se aleg în funcție de tipul și tehnologia dispozitivelor fabricate, precum și de

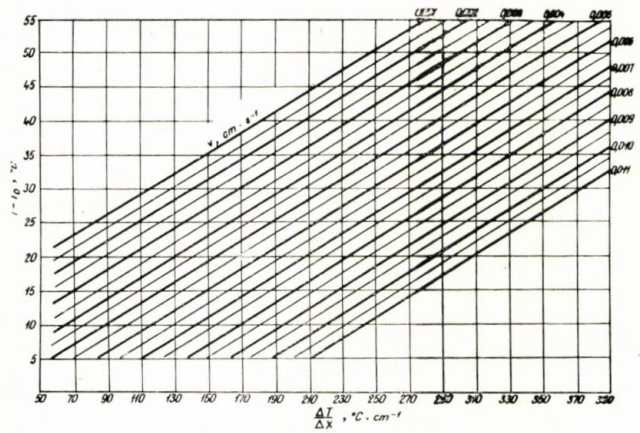


Fig. 3. Diagrama teoretică $T-T_0=f\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}, v\right)_{r=\text{const.}}$

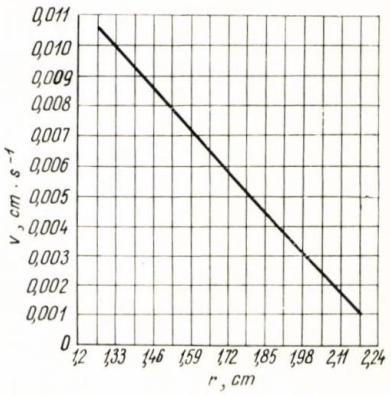


Fig. 4. Curba experimentală $v=f(r)$.

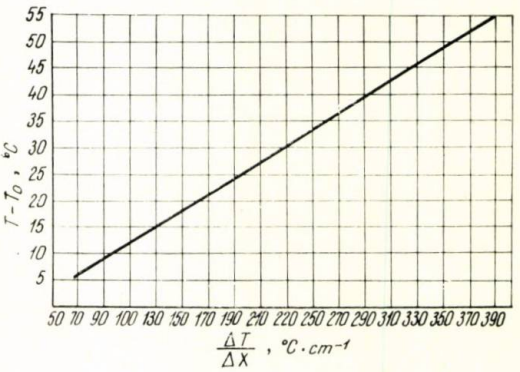


Fig. 5. Curba experimentală $T-T_0=f\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}\right)$.

concluziile rezultate din practica mondială de tragere a monocristalelor de germaniu. Un exemplu de folosire a diagramelor este următorul: se adoptă r și $\frac{\Delta T}{\Delta x}$, iar din diagrama din figura 2 se găsește v; cu valoarea v găsită și $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ adoptată, se poate determina valoarea $T-T_0$ cu ajutorul diagramei din figura 3.

S-a constatat că rebuturile de monocristale sînt cauzate, în principal, de nerespectarea riguroasă a parametrilor și a corelației ce trebuie să existe între ei, conform ecuației (2).

Pentru verificarea practică a diagramelor s-au efectuat încercări experimentale pe o instalație de tragere a monocristalelor de germaniu în atmosferă de hidrogen, cu păstrarea riguros constantă a parametrilor în timpul procesului. Pe baza măsurătorilor, s-a construit curba $v=f(r)$, pentru $T-T_0=10°C$ și $\frac{\Delta T}{\Delta x}=100°C/cm$ (fig. 4) și curba $T-T_0=f\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}\right)$, pentru $r=1{,}5$ cm și $v=0{,}005$ cm/s (fig. 5).

Comparînd figura 4 cu figura 2 și figura 5 cu figura 3, rezultă o bună concordanță între curbele experimentale și cele teoretice, ceea ce recomandă folosirea acestora din urmă pentru alegerea parametrilor optimi ai procesului de tragere a monocristalelor de germaniu, pentru proiectarea, reglarea și automatizarea instalațiilor.

Bibliografie

1. Czochralski, J., În: J. Z. physikalische Chem., **92**, 1917, p. 219.
2. Teal, G. K. și Little, J. B. În: Phys. Rev. **78**, 1950, p. 647.
3. Bradley, W. W. Preparation of germanium single crystals. Transistor technology, I, Reinhold, N.Y., 1958, p. 130.
4. Lawson, W. D. și Nielsen, S. Preparation of single crystals. Butterworths, London, 1958.
5. Runyan, W. R. Rev. Sci. Instr. **30**, 1959, p. 535.
6. Șașkov, I. M. Metallurghia poluprovodnikov. Izd. Metallurghizdat. Moskva, 1960.

M. Ivănescu şi Al. Soceanu

SIMULAREA NUMERICĂ A UNEI COLOANE DE FRACŢIONARE

Determinarea regimului dinamic al unor coloane de fracţionare, studiul comportării acestora în diverse regimuri de funcţionare constituie, în cele mai dese cazuri, o problemă extrem de dificilă.

Utilizarea tehnicilor de modelare analogice nu simplifică decît în mică măsură procedura de calcul, datorită, atît posibilităţilor reduse ale acestora, cît şi dificultăţilor de implementare pe echipamentele de calcul.

În vederea eliminării acestor deficienţe, lucrarea propune adoptarea metodei simulării numerice — prin aplicarea limbajelor de simulare superior organizate — şi stabileşte totodată puncte de plecare pentru abordarea problemelor cu un grad de dificultate sporit.

1. Compararea tehnicilor de modelare analogice şi numerice

Pînă în ultimii 4—5 ani, în modelarea sistemelor continue s-a utilizat în exclusivitate calculatorul analogic datorită, în principal, flexibilităţii de modificare a modelului (permiţînd un înalt grad de conversaţie om-calculator), rapidităţii de soluţionare şi modului de furnizare a soluţiilor (paralel, cu înregistrare de tip X—Y sau prin oscilografiere).

O dată cu creşterea complexităţii sistemelor din punctul de vedere al structurii şi caracterului, cît şi cu apariţia unor tehnici şi metodici noi de analiză şi proiectare, s-a evidenţiat necesitatea existenţei unor noi instrumente de calcul, care să permită simularea cu minimum de efort (timp calculator, timp de pregătire a modelării) a sistemelor complexe, în corespondenţă cu noile condiţii impuse acestora.

Apare evidentă întrebarea: care este avantajul utilizării unor tehnici de simulare numerică, în comparaţie cu metodele simulării analogice, metode binecunoscute?

Principalele dezavantaje ale simulării analogice sînt:

— modelele sistemelor trebuie să fie cablate pe panoul cu borne, operaţie laborioasă şi generatoare de erori, în special în cazul sistemelor complexe;

— mărimea sistemului ce poate fi simulat pe calculatorul analogic este limitată la numărul de unităţi operaţionale ce intră în componenţa calculatorului;

— operaţia de normalizare a variabilelor modelului necesită, în cazul sistemelor complexe, calcule laborioase şi numeroase;

— operaţia de modificare a parametrilor şi, eventual, a configuraţiei modelului între două rulări succesive ale problemei este dificilă.

Cele mai frecvent utilizate limbaje de simulare numerică a proceselor continue elimină aceste dezavantaje, ele fiind caracterizate, în linii mari, de următoarele facilităţi:

— operaţia de programare (pregătirea modelului pentru simularea pe calculator numeric) este simplă şi rapidă — chiar şi pentru nespecialiştii în domeniul programării calculatoarelor —, în comparaţie cu programarea în limbaj convenţional de tip FORTRAN, ALGOL etc., sau prin cablare analogică;

— orientarea pe blocuri sau expresii a limbajelor, cît şi soluţionarea paralelă a modelului permit simularea sistemelor pe baza schemei-bloc analogice de funcţionare a acestora;

— eliminarea normalizării variabilelor modelului, valorile minime şi maxime de amplitudine admise fiind similare cu cele admise pentru reprezentarea numerelor în calculatorul numeric utilizat (pentru calculatorul IBM 1130 valoarea minimă 10^{-39} şi valoarea maximă 10^{39});

— creşterea preciziei şi a flexibilităţii modelului;

— timpul de introducere a modelului pe calculator este incomparabil mai mic decît timpul necesar cablării sale analogice; se elimină totodată şi operaţia de „verificare pe blocuri", operaţie absolut necesară în cazul simulării analogice;

— înregistrarea numerică şi grafică — în anumite cazuri şi vizualizarea pe display — a tuturor variabilelor dorite din cadrul sistemului simulat;

— posibilitatea simulării în timp — real, pentru sistemele care impun aceasta.

Pe baza acestor caracteristici şi a experienţei existente, se poate afirma că utilizarea unor tehnici numerice bazate pe limbaje de simulare superior organizate permite abordarea unei clase mult mai largi de probleme de către un număr cît mai mare de utilizatori, în comparaţie cu posibilităţile oferite de echipamentele de calcul pur analogice.

2. Modelul matematic al coloanei

Ecuaţiile în regim dinamic pentru o coloană de fracţionare sînt bine cunoscute şi pe larg tratate în literatura de specialitate [5].

În cele ce urmează se vor reconsidera numai acele aspecte ale regimului dinamic care sînt utile elaborării algoritmului de calcul. Se alege, pentru exemplificare, o coloană binară cu şase talere. Rezultatele obţinute pentru acest caz particular pot fi uşor extinse în situaţii mai generale.

Se consideră, deci, ecuațiile schimbului dinamic de masă:

— pentru talerul superior:

$$N_p \frac{dxp}{dt} = Vy_{p-1} - Vy_p + \frac{VR}{R+1} y_p - \frac{VR}{R+1} x_p \quad (1)$$

— pentru talerul de rectificare:

$$N_n \frac{dxn}{dt} = Vy_{n-1} - Vy_n + \frac{VR}{R+1} x_{n+1} - \frac{VR}{R+1} x_n \quad (2)$$

— pentru talerul de alimentare:

$$N_k \frac{dxk}{dt} = Vy_{k-1} - Vy_k + \frac{VR}{R+1} x_{k+1} - \left(\frac{VR}{R+1} + F\right) x_k + Fx_F \quad (3)$$

— pentru talerul de epuizare:

$$N_e \frac{dx_e}{dt} = Vy_{e-1} - Vy_e + \left(F + \frac{VR}{R+1}\right) x_{e+1} - \left(F + \frac{VR}{R+1}\right) x_e \quad (4)$$

— pentru refierbător:

$$N_b \frac{dx_b}{dt} = -Vy_b + \left(F + \frac{VR}{R+1}\right) x_{b+1} - \left(F - \frac{VR}{R+1}\right) x_b \quad (5)$$

În vederea soluționării ecuațiilor (1), (5) este necesară utilizarea caracteristicii neliniare a dependenței concentrațiilor de component pentru starea de vapori și de lichid.

Întrucît introducerea unor coeficienți neliniari nu este convenabilă, se va liniariza pe porțiuni funcția $y = y(x)$:

$$y_k = \alpha_k x_k + \beta_k; \quad k = 1, 2 \ldots . \quad (6)$$

Starea sistemului la orice moment va fi:

$$x(t) = \text{col}\,(x_1(t)\, x_2(t) \cdots x_6(t)) \quad (7)$$

unde $x_i(t)$ este concentrația în component ușor în lichid pe talerul i ($i = 1$ desemnează talerul inferior).

Dacă se notează prin $u = F$ (debitul de lichid de alimentare de concentrație x_F) intrarea în sistemul descris de ecuațiile (1) ÷ (5) se obține:

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = a_{11}(u)\, x_1 + a_{12}(u)\, x_2 + c_1 \\ \dot{x}_2 = a_{21} \cdot x_1 + a_{22}(u)\, x_2 + a_{23}(u)\, x_3 + c_2 \\ \dot{x}_3 = a_{32} \cdot x_2 + a_{33}(u)\, x_3 + a_{24}\, x_4 + ux_F + c_3 \\ \dot{x}_4 = a_{43} \cdot x_3 + a_{44}\, x_4 + a_{45}\, x_5 + c_4 \\ \dot{x}_5 = a_{54} \cdot x_4 + a_{55}\, x_5 + a_{56}\, x_6 + c_5 \\ \dot{x}_6 = a_{65} \cdot x_5 + a_{66}\, x_6 + c_6 \end{cases} \quad (8)$$

unde coeficienții a_{ij} sînt determinați în funcție de caracteristicile coloanei.

Transpuse într-o formă matricială, ecuațiile (8) devin:

$$\dot{x} = A(u)\, x + bu + c \quad (9)$$

unde:

$$A = \begin{bmatrix} a_{11}(u) & a_{12}(u) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22}(u) & a_{23}(u) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{32} & a_{33}(u) & a_{24} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{43} & a_{44} & a_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{54} & a_{55} & a_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{65} & a_{66} \end{bmatrix} \quad (10)$$

$$b = \text{col}\,(00\, x_F\, 000) \quad (11)$$

$$c = \text{col}\,(c_1\, c_2 \ldots c_6) \quad (12)$$

iar x este vectorul de stare (7).

Sistemul descris de ecuația (9) reprezintă un caz interesant al sistemelor cu coeficienți variabili. Mai mult, ținînd seamă de forma coeficienților a_{ij}, el poate fi studiat și ca un sistem cu structură variabilă, ai cărui parametri depind direct de u.

Considerînd $x(o)$ starea inițială a coloanei (distribuția concentrațiilor pe talere la momentul inițial), se poate stabili ușor evoluția în timp a coloanei, $x(t)$ ca răspuns la stare sau intrare nulă. În § 4 din lucrare sînt determinate aceste caracteristici dinamice prin simularea ecuației (9) pe un calculator I.B.M. 1130 în limbaj conversațional CSMP-1130 (Continuous System Modeling Program).

3. Facilități ale limbajului conversațional

Limbajul CSMP-1130 utilizat conține un număr de 26 blocuri distincte, care pot fi asimilate elementelor unui calculator Analogic — prin interconexiunea cărora se realizează schema analogică a sistemului simulat conform celor prezentate la § 4.

Este posibilă, de asemenea, definirea de noi blocuri de către utilizator, astfel încît o clasă foarte largă de sisteme pot fi simulate cu ajutorul limbajului CSMP 1130.

Una dintre caracteristicile cele mai importante ale limbajului este caracterul său conversațional, creînd utilizatorului posibilitatea dialogării permanente cu calculatorul, în vederea acțiunii asupra modelului într-un mod similar cu cel în care se proceda în cazul calculatorului analogic.

Interacțiunea om-model se realizează prin intermediul comutatoarelor consolei.

În acest sens, limbajul introduce următoarele facilități de modificare, toate fiind opționale, ele putînd fi executate separat sau pe grupuri:

— modificarea configurației schemei-bloc analogice de funcționare a sistemului;

— modificarea oricăror condiții inițiale sau a parametrilor modelului;

— modificarea caracteristicilor generatoarelor de funcții;

— modificarea intervalului de tipărire a variabilelor cerute;

— modificarea variabilelor cerute pentru tipărire sau reprezentare grafică;

— modificarea axelor sau a scării de reprezentare a variabilelor atît în cazul utilizării consolei, cît și a plotterului ca echipament de ieșire;

— opțiuni pentru tipărirea datelor modelului (configurație, condiții inițiale, parametri, rezultate) pe cartele:

— cerere de verificare a ieşirii unor blocuri din cadrul modelului, la diverse momente, în timpul rulării;

— memorarea stării sistemului la un anumit moment, în timpul rulării;

— reluarea soluţionării din starea în care a fost oprit modelul asupra căruia, din momentul opririi pînă în momentul rulării, s-au efectuat o serie de modificări de tipul celor amintite.

Conversaţia om-calculator prin intermediul acestui limbaj este completată de o listă cu numeroase mesaje de erori, cereri sau observaţii la adresa datelor, modificărilor sau opţiunilor introduse de utilizator, prin intermediul consolei sau al cititorului de cartele, la solicitarea calculatorului.

4. Aplicarea limbajului CSMP — 1130 la simularea coloanei de fracţionare

Analiza comportării dinamice a coloanei a fost realizată prin simularea următoarelor regimuri de funcţionare:

1) răspunsul sistemului la intrare nulă (fără alimentare, în condiţii iniţiale nenule):

$$F = 0;\ R = \infty \text{ (reflux total)} \tag{13}$$

2) răspunsul sistemului la intrare nenulă:

$$F \neq 0;\ R \ll \infty \tag{14}$$

Pentru constante uzuale, în cazul unui proces de fracţionare (conform (15)):

$$\begin{aligned} &N_1 = 1 \text{ Kmol};\ N_2 = \ldots = N_6 = 0{,}1 \text{ Kmol} \\ &V = 0{,}02 \text{ Kmol/s.} \\ &x_1(0) = \ldots = x_6(0) = 0{,}5 \end{aligned} \tag{15}$$

şi pentru o scară de timp contractată, — procesul de fracţionare este lent:

$$\tau = 0{,}1\ t$$

modelul matematic (1) — (5) în condiţiile (13) devine:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\tau} &= -0{,}2\ y_1 + 0{,}2\ x_2 \\ \frac{dx_2}{d\tau} &= 2y_1 - 2y_2 + 2x_3 - 2x_2 \\ \frac{dx_3}{d\tau} &= 2y_2 - 2y_3 + 2x_4 - 2x_3 \\ \frac{dx_4}{d\tau} &= 2y_3 - 2y_4 + 2x_5 - 2x_4 \\ \frac{dx_5}{d\tau} &= 2y_4 - 2y_5 + 2x_6 - 2x_5 \\ \frac{dx_6}{d\tau} &= 2y_5 - 2x_6 \end{aligned} \tag{16}$$

Pentru condiţii (14) de tipul:

$F = 0{,}02$ Kmol/s. cu $x_F = 0{,}5$; $R = 1$

modelul matematic pentru aceeaşi coloană devine:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\tau} &= (-0{,}2y_1 + 0{,}2\ x_2) + [0{,}1\ x_2 - 0{,}1\ x_1] \\ \frac{dx_2}{d\tau} &= (2y_1 - 2y_2 + 2x_3 - 2x_2) + [-x_3 - x_2 + 1{,}0] \\ \frac{dx_3}{d\tau} &= (2y_2 - 2y_3 + 2x_4 - 2x_3) + [-x_4 + x_3] \\ \frac{dx_4}{d\tau} &= (2y_3 - 2y_4 + 2x_5 - 2x_4 + [-x_5 + x_4] \\ \frac{dx_5}{d\tau} &= (2y_4 - 2y_5 + 2x_6 - 2x_5) + [-x_6 + x_5] \\ \frac{dx_6}{d\tau} &= (2y_5 - 2x_6) + [-y_6 + x_6] \end{aligned} \tag{17}$$

Întrucît coeficienţii matricii sistemului se modifică de la un regim de funcţionare la altul, în vederea comutării în timpul simulării de la o structură a procesului la cealaltă, modelul (17) a fost scris astfel încît să permită comutarea între modelele (16) şi (17) (prin anularea termenilor cuprinşi în parantezele drepte).

În cazul particular analizat, funcţia $y = y(x)$ a fost liniarizată astfel:

$y = 1{,}015\,x + 0{,}17$ pentru platourile 1,2

$y = 0{,}76\,x + 0{,}333$ pentru platoul 3

$y = 0{,}436\,x + 0{,}514$ pentru platourile 4, 5, 6

În aceste condiţii rezultă schema analogică din figura 1 ce simulează cele două regimuri de funcţionare alcătuite după principiile cunoscute, caracteristice

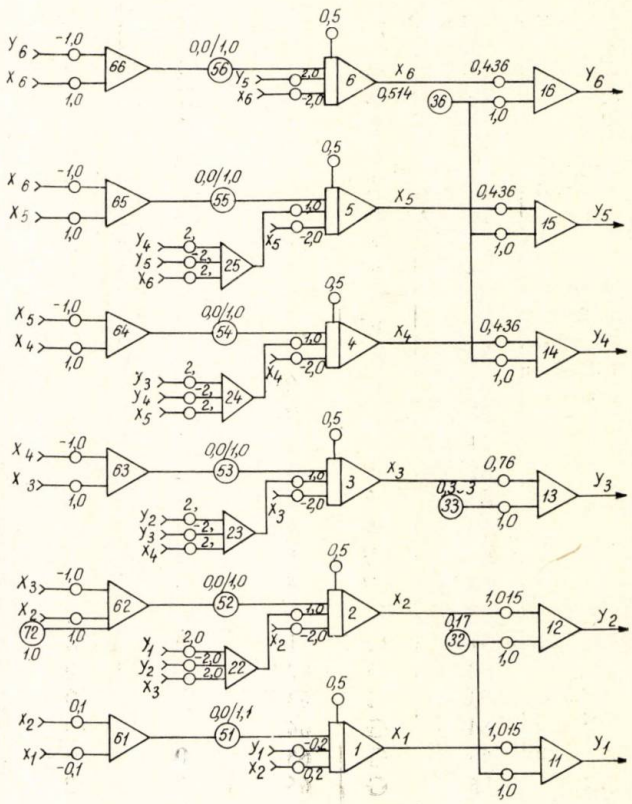
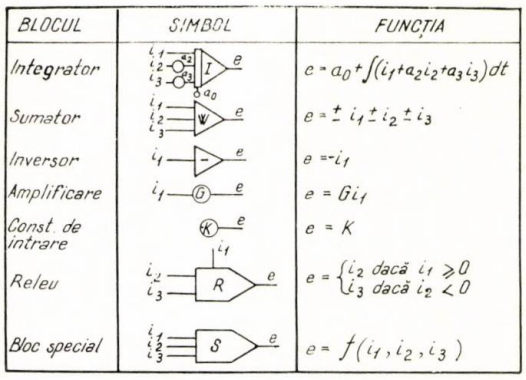


Fig. 1



Anexa 1

calculatoarelor analogice — dar cu blocuri tip CSMP 1130 (anexa 1).

Fiecărui bloc-tip îi corespunde o subrutină în memoria calculatorului, care este chemată printr-un simbol tip I, W.G. K etc. (anexa 1).

ANEXA 2a

CONTINUOUS SYSTEM MODELING PROGRAM A DIGITAL ANALOG SIMULATOR PROGRAM FOR THE IBM 1130

CONFIGURATION SPECIFICATION

OUTPUT NAME	BLOCK	TYPE	INPUT 1	INPUT 2	INPUT 3
	1	I	51	11	2
	2	I	52	22	2
	3	I	53	23	3
	4	I	54	24	4
	5	I	55	25	5
	6	I	56	15	6
	11	W	1	32	0
	12	W	2	32	0
	13	W	3	33	0
	14	W	4	36	0
	15	W	5	36	0
	16	W	6	36	0
	22	W	11	12	3
	23	W	12	13	4
	24	W	13	14	5
	25	W	14	15	6
	32	K	0	0	0
	33	K	0	0	0
	36	K	0	0	0
	61	W	2	1	0
	62	W	3	2	72
	63	W	4	3	0
	64	W	5	4	0
	65	W	6	5	0
	66	W	16	6	0
	72	K	0	0	0
	51	G	61	0	0
	52	G	62	0	0
	53	G	63	0	0
	54	G	64	0	0
	55	G	65	0	0
	56	G	66	0	0

Informațiile privind configurația schemei se introduc în calculator sub forma unei liste, dată pe cartele, sau de la consolă cuprinzînd numărul blocului, tipul și numerele blocurilor la care sînt conectate intrările (anexa 2a).

O a doua listă cuprinde atît condițiile inițiale ale integratoarelor, cît și valorile parametrilor aferenți diverselor blocuri (anexa 2b).

ANEXA 2b

INITIAL CONDITIONS AND PARAMETERS

IC/PAR NAME	BLOCK	IC/PAR1	PAR2	PAR3
	1	0.5000	—0.2000	0.2000
	2	0.5000	1.0000	—2.0000
	3	0.5000	1.0000	—2.0000
	4	0.5000	1.0000	—2.0000
	5	0.5000	1.0000	—2.0000
	6	0.5000	2.0000	—2.0000
	11	1.0150	1.0000	0.0000
	12	1.0150	1.0000	0.0000
	13	0.7600	1.0000	0.0000
	14	0.4360	1.0000	0.0000
	15	0.4360	1.0000	0.0000
	16	0.4360	1.0000	0.0000
	22	2.0000	—2.0000	2.0000
	23	2.0000	—2.0000	2.0000
	24	2.0000	—2.0000	2.0000
	25	2.0000	—2.0000	2.0000
	32	0.1700	0.0000	0.0000
	33	0.3330	0.0000	0.0000
	36	0.5140	0.0000	0.0000
	61	0.1000	—0.1000	0.0000
	62	—1.0000	—1.0000	1.0000
	63	—1.0000	1.0000	0.0000
	64	—1.0000	1.0000	0.0000
	65	—1.0000	1.0000	0.0000
	66	—1.0000	1.0000	0.0000
	72	1.0000	0.0000	0.0000
	51	0.0000	0.0000	0.0000
	52	0.0000	0.0000	0.0000
	53	0.0000	0,0000	0.0000
	54	0.0000	0.0000	0.0000
	55	0.0000	0.0000	0.0000
	56	0.0000	0.0000	0.0000

Datele finale și diagramele se pot obține la consolă și, eventual, pe plotter. În cazul de față, rezultatele împreună cu diagramele au fost obținute la consolă conform figurii 2.

Pentru obținerea rezultatelor din figura 2 au fost introduse de la consolă următoarele date suplimentare: intervalul de integrare, timpul total de soluționare, intervalul de tipărire, numărul blocului a cărui ieșire trebuie reprezentată pe diagramă — împreună cu valorile minime și maxime propuse pentru aceasta—, cît și numărul altor trei blocuri ale căror variabile trebuie tipărite (coloanele 2, 3, 4, figura 2).

Curbele ce caracterizează comportarea coloanei pentru regimul de funcționare cu intrare nulă sînt reprezentate în figura 3.

(0.01) INTEGRATION INTERVAL

(60.0) TOTAL TIME

(1.0) PRINT INTERVAL

(6) BLOCK FOR Y-AXIS (0.0) MINIMUM VALUE (1.0) MAXIMUM VALUE

TIME	OUTPUT (1)	OUTPUT (2)	OUTPUT (5)	OUTPUT 6	0.0000 1.0000
0.000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	| .....+ |
1.000	0.4657	0.4760	0.6256	0.7300	| .....+ |
2.000	0.4350	0.4753	0.7242	0.8050	| .....+ |
3.000	0.4115	0.4881	0.7826	0.8417	| .....+ |
4.000	0.3947	0.5010	0.8196	0.8630	| .....+ |
5.000	0.3831	0.5110	0.8440	0.8766	| .....+ |
6.000	0.3751	0.5181	0.8604	0.8855	| .....+ |
7.000	0.3697	0.5230	0.8715	0.8915	| .....+ |
8.000	0.3660	0.5264	0.8790	0.8956	| .....+ |
9.000	0.3635	0.5286	0.8841	0.8983	| .....+ |
10.000	0.3618	0.5302	0.8876	0.9002	| .....+ |
11.000	0.3606	0.5313	0.8899	0.9015	| .....+ |
12.000	0.3598	0.5320	0.8915	0.9024	| .....+ |
13.000	0.3593	0.5325	0.8926	0.9029	| .....+ |
14.000	0.3589	0.5328	0.8934	0.9033	| .....+ |
15.000	0.3587	0.5330	0.8939	0.9036	| .....+ |
16.000	0.3585	0.5332	0.8942	0.9038	| .....+ |
17.000	0.3584	0.5333	0.8944	0.9039	| .....+ |
18.000	0.3583	0.5333	0.8946	0.9040	| .....+ |
19.000	0.3582	0.5334	0.8947	0.9041	| .....+ |
20.000	0.3582	0.5334	0.8948	0.9041	| .....+ |

Fig. 2.

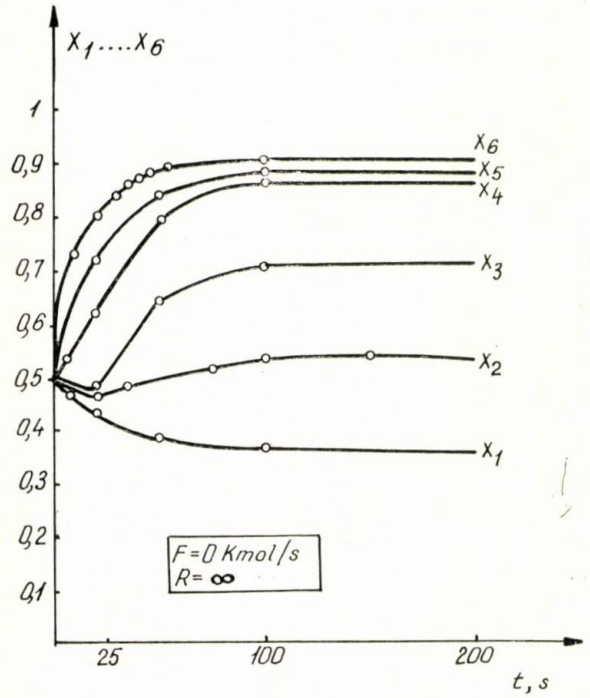


Fig. 3

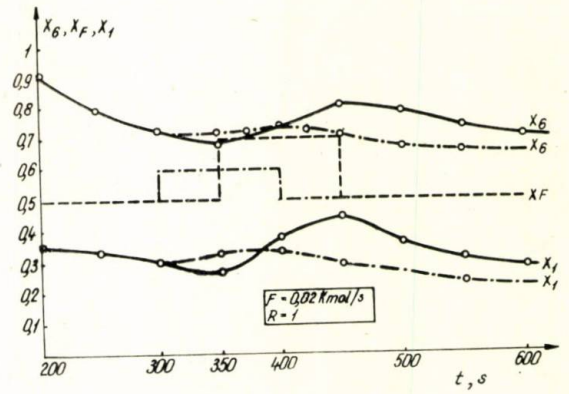


Fig. 4

Comportarea coloanei în regim de funcţionare cu intrare nenulă este ilustrată în diagramele din figura 4.

Modul de operare în vederea simulării coloanei în acest regim a fost:

— soluţionarea schemei analogice (fig. 1) cu parametrii $K \equiv 0$ pentru toate blocurile 51—56 (corespunde modelului matematic (16));

— întreruperea procesului de calcul la momentul t = 200 s cu memorarea ieşirilor tuturor blocurilor schemei;

— modificarea parametrilor blocurilor 51—56, şi anume $K \equiv 1.0$, modificare care reprezintă comutarea configuraţiei de calcul corespunzătoare modelului matematic (16) la modelul (17).

— reluarea procesului de calcul din starea memorată la $t = 200$ s, dar pentru noua configuraţie.

Pe timpul simulării coloanei în acest regim de funcţionare au fost operate diverse modificări ale valorii concentraţiei lichidului de alimentare (x_F) rezultatele fiind redate în diagrama din figura 4.

Concluzii

Limbajele de simulare numerică reprezintă instrumente de calcul deosebit de utile în soluţionarea unei clase largi de probleme ştiinţifice şi inginereşti cu precizie ridicată şi la un preţ de cost scăzut, datorită caracteristicilor lor: uşor de însuşit şi de aplicat, puternice din punctul de vedere al posibilităţilor de calcul, flexibile, universale.

Aplicarea acestor tehnici de calcul în cazul unui număr cît mai mare de probleme practice din industria chimică — asemănător cu exemplul din lucrarea de faţă — le recomandă conferindu-le atribute ce uneori depăşesc aşteptările.

Notaţii

x_i — concentraţia molară de component uşor în lichid pe talerul i

x_F — concentraţia molară de component uşor în lichid pentru lichidul de alimentare

$\dot{x}_i$ — $\frac{dx_i}{dt}$

y_i — concentraţia molară de component uşor în vapori pe talerul i

V — debitul de vapori de ieşire

R — coeficientul de reflux

F — debitul de lichid de alimentare

N_b — cantitatea de lichid reţinută în fierbător

N_i — cantitate de lichid reţinută pe platanul i

a_{ij}, c_{ij} — coeficienţi determinaţi de constantele coloanei utilizaţi la scrierea ecuaţiei de stare

α, β — coeficienţii de liniarizare

u $\equiv F$

t — timpul real

τ — timpul în calculator

Bibliografie

1. Anastasiu, S. şi Soceanu, A. Modelarea numerică a unui sistem adaptiv, A II-a Conferinţă pe ţară ICPET, 1—3 iunie 1972".
2. Necula, M., Anastasiu, S. şi Soceanu, A. Simularea pe calculator numeric a proceselor continue. Comunicare la simpozionul „Aplicaţii ale informaticii în învăţămînt, cercetare ştiinţifică, producţie" april. 1972. Institutul Politehnic Bucureşti.
3. Buxton, J. N.,Simulation programming languages, Proceedings of the IFIP Working Conference on Simultation Programming Languages, Oslo 1967.
4. * * * 1130 Continuous System Modeling Program-Operations Manual GH 20—0282—2.
5. Dumitrescu, St., Marinoiu, V. şi Tertişco, M., Automatizarea instalaţiilor petroliere din rafinării, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1965.

A. Pavel

CRITERII PENTRU STABILIREA CORESPONDENȚEI MĂRCILOR DE OȚELURI

Dezvoltarea impetuoasă din ultimile decenii a științei și tehnicii, în general, și dezvoltarea accelerată din ultimii 15—25 ani a industriei metalurgice, a industriei constructoare de mașini și a industriei constructoare de utilaj tehnologic chimic și petrochimic, în particular, au generat o sensibilă sporire a interesului inginerilor și tehnicienilor de specialitate pentru determinarea și, deci, cunoașterea caracteristicilor fizico-mecanice ale oțelurilor, în vederea extinderii posibilităților de utilizare a acestora pentru realizarea de utilaje — de diferite tipuri și destinații — cu o capacitate portantă cît mai mare, în condițiile unor consumuri specifice de metal cît mai mici. În mod sistematic, în literatura tehnică specifică și în publicațiile tehnice periodice care apar sînt prezentate noi și noi date referitoare la îmbunătățirea sau precizarea caracteristicilor fizico-mecanice ale mărcilor cunoscute de oțeluri și, de asemenea, la determinarea sau indicarea caracteristicilor fizico-mecanice ale unor noi tipuri și mărci de oțeluri.

Din punctul de vedere al compoziției lor chimice, pe plan mondial, în ultimii ani nu au fost înregistrate mutații deosebite ale tipurilor de oțeluri, în principal acestea fiind următoarele*: oțeluri carbon (de uz general, sau comerciale de calitate sau superioare), oțeluri slab aliate și oțeluri aliate (mediu sau înalt aliate, obișnuite sau superioare).

Din punctul de vedere al caracteristicilor mecanice, însă, pe plan mondial, în ultimii ani au apărut noi tipuri de oțeluri, astfel încît în prezent, din acest punct de vedere, oțelurile sînt grupate așa cum se indică în tabela 1.

* STAS R 7171-69. Gruparea și definirea oțelurilor standardizate (în R. S. România).

Tabela 1

GRUPAREA OȚELURILOR DIN PUNCTUL DE VEDERE AL CARACTERISTICILOR LOR MECANICE LA TEMPERATURA STANDARD NORMALĂ (+20°C)

Grupa	Tipul oțelului	Valori* garantate minime ale limitei tehnice de curgere $\sigma_c^{+20°C} = \sigma_{0,2}^{+20°C}$, în kgf/mm² sau daN/mm²	Raportul $\frac{\sigma_c^{+20°C}}{\sigma_r^{+20°C}}$	Observații
I	Oțeluri obișnuite	pînă la 22—26	pînă la 0,50—0,60	Oțeluri carbon cu conținut redus de carbon. Valoarea garantată a limitei tehnice de curgere depinde de grosimea și tehnologia de fabricație a produsului (semifabricatului)
II	Oțeluri de rezistență mărită	pînă la 34—36	pînă la 0,55—0,65	Oțeluri cu pînă la circa 1,5% Mn și 0,5% Si. Valoarea garantată a limitei tehnice de curgere depinde de grosimea și tehnologia de fabricație a produsului (semifabricatului)
III	Oțeluri de mare rezistență (oțeluri de înaltă rezistență)	peste 34—36	pînă la circa 0,7	Uneori, în această grupă sînt incluse și oțelurile slab aliate, cu o limită tehnică de curgere ceva mai scăzută (dar îndeplinind condiția $\sigma_{0,2}^{+20°C} \geqslant 28$ kgf/mm² ≈ 28 daN/mm²), care, însă, au un conținut de carbon limitat la valori foarte coborîte (chiar sub 0,12%)
IV	Oțeluri de foarte mare rezistență (oțeluri suprarezistente, oțeluri extrarezistente)	pînă la 50—60	pînă la 0,85—0,90	Valoarea garantată a limitei tehnice de curgere depinde de tratamentul termic aplicat și de grosimea produsului (semifabricatului)
V	Oțeluri ultrarezistente	pînă la 140 (și chiar mai mult)	pînă la 0,85—0,90	

* Pentru calcule aproximative, se poate admite că 1 kgf/mm² = 1 daN/mm². Pentru calcule exacte, însă, se va avea în vedere că 1 kgf/mm² = 9,80665 N/mm² = 0,980665 daN/mm².

După cum se ştie, atît în documentaţia tehnică întocmită în diferite scopuri (cercetare, proiectare, execuţie, montaj, întreţinere, reparare, recondiţionare etc.), cît şi în literatura tehnică de specialitate (manuale, tratate, monografii, alte cărţi, publicaţii periodice etc.), oţelurile care interesează sînt menţionate — indiferent de tipul lor — sub forma unor denumiri (mărci) convenţionale înregistrate oficial, de regulă fără indicarea suplimentară a compoziţiei lor chimice sau a caracteristicilor lor fizico-mecanice. În numeroase cazuri întîlnite în activitatea practică şi de învăţămînt, asemenea denumiri, prin intermediul cărora se simbolizează oţelurile, nu sînt standardizate ele fiind menţionate ca atare (mărci comerciale) în cataloagele oficiale uzinale sau de firmă (tabela 2), deşi oţelurile respective sînt elaborate în concordanţă strictă cu prescripţiile unor standarde naţionale sau internaţionale. După cum se poate constata din tabela 2 şi din standardele specifice în vigoare în diferite ţări (S.U.A., Anglia, Cehoslovacia, Japonia, Suedia etc.), denumirile comerciale şi unele dintre mărcile de standard ale oţelurilor nu furnizează, de regulă, elemente care să permită cunoaşterea (măcar în principal) a compoziţiei lor chimice şi a caracteristicilor mecanice ale acestora. În aceste condiţii, dată fiind imensitatea numărului de mărci de oţeluri utilizate pe plan mondial şi extinderea pe care a luat-o în prezent cooperarea internaţională tehnico-economică, s-a impus cu stringenţă necesitatea precizării unor principii de echivalare a oţelurilor şi, deci, a elaborării unor criterii concludente, în baza cărora să se poată stabili corespondenţa (cel puţin aproximativă) a mărcilor standardizate şi (sau) comerciale ale oţelurilor aflate în circuitul activităţii industriale, în general.

Standardul românesc STAS R 4400-68 prezintă corespondenţa aproximativă* a mărcilor de oţeluri standardizate în România (STAS) cu mărcile de oţeluri standardizate în U.R.S.S. (GOST), Cehoslovacia (ČSN), Ungaria (MSZ), Polonia (PN), R. D. Germană (TGL) şi R. F. a Germaniei (DIN), precum şi cu cele standardizate în cadrul Organizaţiei Internaţionale de Standardizare (ISO). Se precizează că această corespondenţă este indicată cu titlu informativ, ea fiind stabilită pe baza următoarelor *două criterii:*

— compoziţia chimică a oţelurilor în discuţie;

— parametrii determinanţi în folosirea oţelurilor respective.

Este incontestabil că, unui anumit tip de oţel, îi poate corespunde un număr nedefinit de mare de mărci standardizate sau (şi) comerciale, diferenţiate între ele — mai mult sau mai puţin sensibil — în primul rînd prin compoziţia chimică. Este incontestabil, de asemenea, că, pentru o aceeaşi marcă de oţel, care are o anumită compoziţie chimică, vor corespunde caracteristici mecanice, elastice şi chiar fizice diferite, în funcţie de „calitatea" lui, adică de modul cum a fost condusă elaborarea, de modul de prelucrare plastică şi de regimul tratamentului termic aplicat oţelului respectiv (tabelele 3 şi 4).

Rezultă, aşadar, că, pentru a stabili o *corespondenţă* cît mai bună între mărcile standardizate sau (şi) comerciale de oţeluri, este necesar să fie luate în consideraţie cel puţin următoarele *criterii:*

* Stabilită pe baza documentelor oficiale existente la data de 1 ian. 1968, cu excepţia proiect STAS 500—68 şi STAS 1669-68.

Tabela 2

MĂRCI COMERCIALE ALE OŢELULUI W 4541-STAHLSCHLÜSSEL, APARŢINÎND UNOR FIRME DE SPECIALITATE DIN R. F. A GERMANIEI

Nr. crt.	Denumirea firmei	Marca comercială a oţelului W 4541	Nr. crt.	Denumirea firmei	Marca comercială a oţelului W 4541
1	Roley-Koros	189 Ti	25	Remanit	1880 ST
2	Ambo	NR 2 AE	26	Dörrenberg	Janus SAT
3	Antinit	SAST 2	27	Acidur	RMK
4	Ideal	BRS 52	28	Einsal	Resistan 2E
5	Marwenit	AT 10	29	Wironit	812 E
6	Nirosta	V 2 A Extra	30	Argeste	80 T
7	Fagersta	RRNJ 51	31	Hagenkötter	RS 18/9 Ti
8	Fakir	F 36	32	Leppe	RS 19
9	Silesia	Silkorrit 2 U	33	Höver	HNRO 14
10	Grimmstahl	RP 2	34	Hoffmann	R 10 Extra
11	Haecker	KF 300 E	35	Polităt	18/8 T
12	Hofors	WH 643	36	Corrodur	Z 178 Extra
13	Zapp	80 T	37	Fortuna-Novonox	A 18 Z
14	Avesta	832 MVT	38	Frilolit	RONI 2 E
15	Dominial	RAS	39	Puro	18/8 E
16	Cekas	A 18 T	40	Sicromal	18/8 S
17	Raxa	SB 10 T	41	Plate	PA 188 Ti
18	Saar	Anoxin 2	42	Karoni	8.18 Extra
19	Sandvik	1 R 4	43	Söding	CNL-Extra
20	Märker	Irrubigo 188 S	44	Uginox	NS 21 S
21	Phoenix-Edelweiss	MAT	45	Heros	Corronon 188 E
22	Söderfors	554 Ti	46	Styria	RAT
23	UHB	STAINLESS 53	47	Novonox	A 18 Z
24	VDM	CRONIFER 1809 Ti	48	SWB	IMMUNIT 2 E

— compoziția chimică a oțelului simbolizat prin marca respectivă, aceasta permițînd o identificare rapidă (pe baza documentației largi, de care trebuie să se dispună) a altor mărci echivalente de oțeluri de același tip; exemplificarea modului de lucru pentru o asemenea operație este făcută în tabelele 5 și 6;

Tabela 3

CORESPONDENȚE APROXIMATIVE* ALE OȚELULUI CARBON DE CALITATE W 0721-STAHLSCHLÜSSEL

Nr. crt.	Marca standardizată a oțelului (tabela 5)	Starea oțelului (tratamentul termic)			Caracteristici mecanice la temperatura de +20°C				
		îmbunătățire			σ_r	$\sigma_{0,2}$	δ_5	Z	
		călire		revenire**	kgf/mm², respectiv daN/mm²		%		duritatea*** HB
		temperatura, °C	mediu	temperatura, °C					
1	C 45 (DIN)	820—860	Apă sau ulei	530—670	60—80	36—48	15—13	—	⩽206
2	OLC 45 (STAS)	830—850	Apă sau ulei	550—650 (Aer)	⩾66	⩾40	⩾17	⩾35	—

* După criteriul caracteristicilor mecanice la temperatura standard normală (+20°C).
** Răcire în ulei pentru limita superioară și răcire în apă pentru limita inferioară.
*** În stare recoaptă.

Tabela 4

CORESPONDENȚE APROXIMATIVE* ALE OȚELULUI CARBON DE CALITATE W 0721- STAHLSCHLÜSSEL

Nr. crt.	Marca standardizată a oțelului (tabela 5)	Starea oțelului (tratamentul termic)		Caracteristici mecanice la temperatura de +20°C				
		normalizare		σ_r	$\sigma_{0,2}$	δ_5	Z	
		temperatura, °C	mediu	kgf/mm², respectiv daN/mm²		%		duritatea** HB
1	C 45 (DIN)	830—860	—	60—72	⩾34	⩾17	—	⩽206
2	OLC 45 (STAS)	830—850	Aer	⩾62	⩾36	⩾18	⩾35	⩽197
3	45 (GOST)	Normalizare		⩾61	⩾36	⩾16	⩾40	—

* După criteriul caracteristicilor mecanice la temperatura standard normală (+20°C).
** În stare recoaptă.

Tabela 5

CORESPONDENȚE APROXIMATIVE* ALE OȚELULUI CARBON DE CALITATE W 0721-STAHLSCHLÜSSEL

Nr. crt.	Marca standardizată a oțelului	Țara	Standard	Compoziția chimică, %				
				C	Si	Mn	$P_{max.}$	$S_{max.}$
1	OLC 45	România	STAS**	0,42—0,50	0,17—0,37	0,50—0,80	0,040	0,040
2	45	U.R.S.S.	GOST	0,42—0,50	0,17—0,37	0,50—0,80	0,040	0,040
3	12050	Cehoslovacia	ČSN	0,40—0,50	⩽0,35	0,50—0,80	0,040	0,040
4	C 45	Ungaria	MSZ	0,40—0,50	0,15—0,40	0,50—0,80	0,050	0,050
5	C 45	R. D. Germană	TGL	0,42—0,50	0,17—0,37	0,50—0,80	0,045	0,045
6	G 4501 (S 45 C)	Japonia	JIS	0,40—0,50	0,15—0,40	0,40—0,80	0,045	0,045
7	XC 45	Franța	AFNOR	0,42—0,48	<0,45	0,50—0,80	0,040	0,035
8	C 1045	S.U.A.	AISI	0,42—0,51	0,20—0,35	0,60—0,90	0,040	0,050
9	6 A	Anglia	EN	<0,40	<0,35	0,50—0,90	0,060	0,060
10	8	Anglia	EN	0,35—0,45	0,05—0,35	0,60—1,00	0,060	0,060
11	7	Anglia	CDS	0,40—0,55	<0,35	0,30—0,90	0,050	0,050
12	8	Anglia	CDS	0,40—0,55	<0,35	0,30—0,90	0,050	0,050
13	C 45	R. F. a Germaniei	DIN	0,45	0,25	0,65	0,045	0,045
14	1650	Suedia	SIS	0,45	0,15—0,40	0,30—0,80	0,040	0,040
15	253,32 (C 45 m)	Belgia	NBN	0,42—0,50	<0,35	0,50—0,80	0,040	0,040

* După criteriul compoziției chimice.
** STAS 880—66 — Oțeluri carbon de calitate și oțeluri carbon superioare pentru construcții de mașini.

Tabela 6

CORESPONDENȚE APROXIMATIVE* ALE OȚELULUI ANTICOROSIV ȘI REFRACTAR W 4541-STAHLSCHLÜSSEL

Nr. crt.	Marca standardizată a oțelului	Țara	Standard	Compoziția chimică, %							
				C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	P max.	S max.
1	7 TNC 180	România	STAS**	≤0,08	≤0,80	1,00—2,00	17—19	9—11	≤0,60	0,035	0,030
2	1H18N9T	U.R.S.S.	GOST	≤0,12	≤0,80	≤2,00	17—20	8—11	circa		
3	17246	Cehoslovacia	ČSN	≤0,12	≤1,00				5C	0,035	0,030
4	KOR 5	Ungaria	MSZ	≤0,12	≤1,00	≤2,00	17—20	8—11	5C—		
5	X 10 CrNiTi 18,9	R. D. Germană	TGL	≤0,12	0,30—0,50	≤2,00	17,5—20,0	8—10	—0,03 ≥5C	0,035 0,040	0,035 0,030
6	G 4301 (SEC 10)	Japonia	JIS	≤0,08	≤1,00	0,20—0,40	17,5—18,5	9—10	≥6C	P+S	≤0,040
7	Z 10 CNT 18—10	Franța	AFNOR	≤0,12	≤1,00	≤2,00	17—19	8—11	4C	0,040	0,030
8	321; A 321	S.U.A.	AISI; ASTM	≤0,08	≤1,00	≤2,00	17—20	9—13	4C	0,045	0,030
9	(321)	Anglia	BS	0,08	≤1,00	≤2,00	17—19	9—12	≥5C	0,045	0,030
10	X 10 CrNiTi 18 9	R. F. a Germaniei	DIN	≤0,12	0,40	0,30	18	8	≥5C	0,040	0,040
							18	9,5	Ti	—	—

* După criteriul compoziției chimice.

** STAS 3583-64 — Oțel rezistent la coroziune și refractar, prelucrat la cald, care prevede: conținutul de titan (Ti) va fi aproximativ egal cu de 5 ori conținutul de carbon (C), adică: Ti ≈ 5C.

Tabela 7

CORESPONDENȚE APROXIMATIVE* ALE OȚELULUI ANTICOROSIV ȘI REFRACTAR W 4541-STAHLSCHLÜSSEL

Nr. crt.	Marca standardizată a oțelului (tabela 6)	Starea oțelului (tratamentul termic)		Caracteristici mecanice la temperatura de + 20°C					
		călire		σ_r	$\sigma_{0,2}$	δ_5	Z	KCU	duritatea HB
		temperatura, °C	mediu	kgf/mm², respectiv daN/mm²		%		kgf·m/cm², respectiv daJ/cm²	
1	X 10 CrNiTi 18 9	1 020—1 070	Aer sau apă	55—75	≥27	≥40	≥50	≥15	140—190
2	X 10 CrNiTi 18 9	1 100—1 150	Apă	50—70	≥22	≥25	—	—	140—190
3	7 TNC 180	1 050—1 100	Aer, ulei sau apă	≥50	≥20	≥40	≥55	—	—
4	1H18N9T	Călire		≥55	≥20	≥40	—	20—25	—
5	1H18N9T	1 050—1 100	Aer	65,5	31	55	75,5	25	—
6	1H18N9T	Normalizare		63,4	26,2	53,4	66,4	—	—

* După criteriul caracteristicilor mecanice la temperatura standard normală (+20°C).

— starea în care se găsește oțelul simbolizat prin marca dată și, mai ales, procedeul de elaborare, regimul de prelucrare prin deformare plastică și regimul tratamentului termic aplicat oțelului respectiv;

— caracteristicile fizico-mecanice ale oțelului nominalizat prin marca convențională în discuție, acestea permițînd precizarea finală (pe baza documentației cît mai complete, de care trebuie să se dispună) a mărcilor de oțeluri de același tip, care sînt corespondente cu marca de oțel dată; exemplificarea modului de lucru pentru această ultimă operație este făcută în tabelele 3, 4 și 7.

Unele dintre aceste criterii s-au luat în considerație la alcătuirea (în R. F. a Germaniei) unui catalog de corespondență a mărcilor standardizate sau (și) comerciale de oțeluri, în care au fost incluse peste 90% din mărcile de oțeluri oficial aflate în sfera activității industriale în R. F. a Germaniei, S.U.A., Anglia, Franța, Japonia, R. D. Germană, U.R.S.S., Suedia, Cehoslovacia, Ungaria și în alte țări. În catalogul respectiv — Stahlschlüssel* — mărcile germane standardizate (DIN sau VDEh — R. F. a Germaniei) de oțeluri au fost înregistrate sub un anumit „număr de material" (Werkstoff-nummer) — de exemplu W 0721 (tabelele 3, 4 și 5) sau W 4541 (tabelele 2, 6 și 7) — prin intermediul căruia sînt indicate toate mărcile standardizate sau comerciale de oțeluri din alte țări care sînt corespondente celor germane.

Se menționează că, acolo unde este cazul, standardul românesc STAS R 4400-68 indică, de asemenea, Werkstoff-nummer, alegerea oțelurilor românești pentru construcții metalice urmînd să fie făcută în concordanță cu prescripțiile-recomandate oficializate prin STAS R 8542-70.

* Cheia oțelurilor.

Δ Δ Δ

Magdalena Bulăceanu

ASPECTE DIN ACTIVITATEA DE STANDARDIZARE INTERNAŢIONALĂ ŞI NAŢIONALĂ ÎN DOMENIUL INDUSTRIEI CHIMICE

Recomandările internaţionale de standardizare, I.S.O., reprezintă soluţii optime la care s-a ajuns în acest for internaţional şi a căror adaptare o hotărăşte fiecare ţară, prin introducerea lor în standardele naţionale. Desigur, interesul dezvoltării comerţului exterior impune o cît mai largă aplicare a recomandărilor internaţionale, totuşi ele nu pot fi preluate întotdeauna ca atare; transformarea lor în standarde naţionale este necesară în scopul adaptării lor la nivelul de exigenţă, la condiţiile tehnologice şi la metodele de încercare aplicabile.

La elaborarea recomandărilor de standardizare I.S.O. participă un număr de ţări, contribuţia ţărilor cu industrie avansată imprimînd acestora un nivel ridicat atît prin parametrii înscrişi, cît şi prin sensibilitatea şi precizia metodelor de analiză şi încercări.

Industria chimică prezentînd aspecte foarte diverse şi un domeniu avansat şi mai multe specialităţi nu a putut fi cuprinsă în cadrul unui singur comitet tehnic. Din acest motiv, problemele industriei chimice sînt rezolvate în cadrul următoarelor comitete tehnice:

— I.S.O./TC 47. Chimie;
— I.S.O./TC 91. Agenţi de suprafaţă;
— I.S.O./TC 78. Hidrocarburi aromatice;
— I.S.O./TC 35. Lacuri şi vopsele;
— I.S.O./TC 61. Materiale plastice;
— I.S.O./TC 81. Pesticide;
— I.S.O./TC 134. Îngrăşăminte chimice.
— I.S.O./TC 54. Uleiuri esenţiale;
— I.S.O./TC 138. Tuburi şi racorduri din materiale plastice.

Activitatea unora dintre aceste comitete este bogată, avînd în vedere atît numărul de recomandări elaborate (I.S.O./TC 47, 148 recomandări şi I.S.O./TC 61, 108 recomandări), cît şi proiectele care sînt în curs de elaborare, cu menţiunea că în ultimul timp acestea şi-au intensificat activitatea ca urmare a necesităţilor de a sprijini comerţul internaţional.

În general, recomandările elaborate de această organizaţie stabilesc terminologia, clasificarea şi metodele de analiză şi încercări.

Numeroase din aceste recomandări internaţionale au fost introduse în standardele noastre. Astfel, de la I.S.O./TC 47, metodele de analiză pentru acid sulfuric, hidroxid de sodiu, clor lichid, uree, oxid de aluminiu pentru producerea aluminiului, carbonat de sodiu, fenol şi altele au fost incluse în standarde şi sînt în curs de prelucrare şi alte metode, pe măsura revizuirii standardelor existente şi a elaborării altora noi. În domeniul materialelor plastice s-a desfăşurat, de asemenea, o activitate susţinută pentru introducerea recomandărilor I.S.O. în standardele noastre, atît ca urmare a progreselor făcute în acest domeniu, cît şi a intereselor noastre de a fabrica produse competitive pe piaţa mondială. O parte din metodele chimice, fizice şi mecanice au fost introduse în standarde, ca, de exemplu, cele pentru determinarea următoarelor caracteristici: rezistenţa la şoc, caracteristicile de tracţiune şi compresiune, fluajul la tracţiune, rezistenţa la foc a materialelor plastice autoextinctoare, temperatura de înmuiere Vicat şi altele. Comparînd metodele din recomandările I.S.O. cu cele înscrise în standardele ţărilor avansate, se constată că sînt corespunzătoare. Aceasta dă posibilitatea comparării parametrilor calitativi înscrişi în standardele noastre cu cei prevăzuţi în alte standarde străine, precum şi a nivelului calitativ al produselor noastre faţă de nivelul mondial.

De o importanţă deosebită sînt recomandările elaborate de I.S.O./TC 138, deoarece acestea stabilesc dimensiunile, toleranţele şi presiunile nominale ale tuburilor pentru transportul fluidelor şi ale racordurilor necesare tuburilor sub presiune. Astfel, la elaborarea STAS 6872-72, care stabileşte condiţiile tehnice ale fitingurilor din P.V.C., s-au avut în vedere prevederile recomandărilor I.S.O. R 264—1962 şi R 580—1967.

În domeniul lacurilor şi vopselelor, ale căror probleme se rezolvă în cadrul comitetului I.S.O./TC 35, s-au elaborat peste 30 de recomandări internaţionale, care se referă la terminologie, luarea probelor, pregătirea epruvetelor, metode de analiză şi încercări şi condiţii tehnice de calitate. Marea majoritate a acestor recomandări au fost incluse în standardele naţionale, inclusiv cele referitoare la condiţiile de calitate, ca, de exemplu: minium, oxid de zinc, pigmenţi pe bază de oxizi de fier şi pigmenţi pe bază de cromat de zinc.

Comitetul tehnic I.S.O./TC 91, în atribuţiile căruia intră probele referitoare la agenţii de suprafaţă, a definitivat peste 22 de recomandări care stabilesc metodele de analiză în acest domeniu şi din care o parte au fost introduse integral sau parţial în standardele noastre. Se menţionează faptul că acest comitet şi-a intensificat activitatea în ultimul timp.

Aşa cum s-a arătat, de problema pesticidelor se ocupă comitetul tehnic I.S.O./TC 81, care a definitivat pînă acum un număr redus de recomandări internaţionale, şi care, în general, stabilesc „nume comune" pentru aceste produse, deoarece denumirile chimice care sînt complicate şi lungi, practic, este greu să fie folosite. Stabilirea acestor nume comune pentru pesticide este destul de dificilă, deoarece se pot suprapune sau confunda cu denumiri ale unor produse farmaceutice, ceea ce ar putea duce la accidente. La lucrările desfăşurate de acest comitet s-a constatat un interes deosebit din partea multor ţări şi a unor firme străine.

Recent s-a înfiinţat Comitetul tehnic I.S.O./TC 134 pentru îngrăşăminte chimice. Lucrările începute se referă la modul de luare a probelor, făcîndu-se diferite propuneri în acest sens pentru obţinerea unei probe cît mai reprezentative, care să dea posibilitatea aprecierii nivelului calitativ cît mai real.

Experienţa obţinută pînă în prezent arată că introducerea recomandărilor de standardizare internaţională I.S.O. duce la ridicarea nivelului standardelor şi sprijină schimbul de mărfuri dintre ţări.

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Revoluție în cercetarea farmaceutică
2. Separarea ionilor aluminiu, potasiu și fier cu ajutorul solvenților organici.
3. Legătura dintre cancerul uman și virusi.
4. Aliaje mai rezistente folosite în chirurgia osoasă.
5. Scurte știri

1. *În mod ideal, terapia medicamentoasă trebuie să însemne substanța potrivită la locul potrivit în organism, într-o cantitate potrivită și la timpul potrivit. Ar fi ideal ca cercetătorii să cunoască suficient chimia corpului omenesc, normală și patologică, pentru a găsi sistemele chimice, care să îndeplinească condițiile amintite pentru orice boală.*

Condițiile actuale ale cercetării farmaceutice sînt, însă, departe de a fi astfel. Cercetătorii caută medicamente eficiente, cercetînd și selecționînd mii de compuși cu scopul de a găsi acțiunea fiecăruia asupra organismului omenesc și cu speranța de a găsi eventual medicamentul potrivit. Acesta, însă, este un procedeu greoi și neeficient.

Tehnici noi și mai științifice de cercetare dau o viziune mai clară asupra multor procese fiziologice esențiale. Pe de altă parte, noua știință a biodinamicii unește rezultatele disparate ale cercetării într-un tablou coerent despre felul și cauza acțiunii medicamentelor.

Biodinamica oferă cercetătorilor trei avantaje cheie, pe care celelalte metode de cercetare nu le oferă, și anume :

— de obicei, pot fi indicați compuși sintetici care să exercite o acțiune specifică ;

— se pot utiliza propriile chimicale ale organismului, pentru a lupta împotriva bolii ;

— agenții terapeutici pot fi administrați direct în organul vizat.

Multe dintre rezultatele acestui efort sînt încă în stadiul de dezvoltare. Nu există nici o îndoială că știința medicală se află în ajunul unei noi ere, care va duce la progresul ei.

Aparatură nouă. *Cercetările anterioare, folosind microscopul în examinarea probelor, au oferit doar indicații generale asupra chimiei celulei. Aceste cercetări furnizează doar cîteva indicații asupra locului în care au loc fenomenele și asupra succesiunii lor. Noua aparatură însă a accelerat ritmul cercetării farmaceutice și a permis o înțelegere mai detaliată a mecanismelor diferitelor trepte ale ciclului vital.*

De exemplu, în trecut un cercetător lucra toată viața pentru a descrie ciclul de excreție a cinci metaboliți hormonali pentru o duzină de pacienți. Acum, însă, instrumente automate scot săptămînal schemele pentru 30 de metaboliți ai 1 000 pacienți.

„Indicatori" radioactivi sau radicali liberi permit o analiză precisă a unor cantități infime (p.p.b) de medicamente, hormoni, metaboliți și enzime, într-un timp de mai puțin de 15 s.

Aceste noi metode de testare, cum ar fi tehnica analizei cu radicali liberi (FRAT), sînt cu mult mai rapide decît metodele mai vechi, bazate pe cromatografie — mai întîi în coloane, apoi pe hîrtie, în strat subțire și, în final, prin fracționarea gazelor.

Astăzi chiar și cromatografia este rapidă, deoarece se folosește un echipament automatizat.

Centrifuge imense facilitează cercetarea structurii și funcționării celulelor. Aceste mașini arată unde anume apar în celulă diferiți componenți și separă astfel de componenți celulari, cum ar fi : acidul dezoxiribonucleic (ADN), acidul ribonucleic (ARN), enzime și virusi.

Atac direct. *Cea mai logică cale de a vindeca o boală este cea care folosește substanțele chimice proprii corpului omenesc. Cercetătorii au încercat ani de zile să folosească această metodă, dar din cauza cunoștințelor limitate în domeniul chimiei celulelor, rezultatele obținute s-au bucurat doar în parte de succes.*

Insulina a fost unul dintre primele succese ; altele au inclus hormonii sexuali, hormonii adrenali corticali și aminele biogenice, cum ar fi adrenalina. În cazul hormonilor steroizi, progresele făcute se datoresc unei cercetări intense, care a arătat care este modul lor de acțiune în organism. Cercetări similare sînt în curs și asupra altor substanțe ale organismului și a sintezei acestora, în vederea utilizării lor ca medicamente. A fost sintetizată, de exemplu, partea activă a hormonului paratiroidian (care menține nivelul de calciu necesar în sînge, controlînd astfel creșterea și refacerea substanței osoase). Acesta poate contracara efectele călătoriei cosmice prelungite asupra stucturii osoase. S-a sintetizat și hormonul care este răspunzător de creșterea corpului — cea mai mare moleculă „construită" pînă acum în laborator. Din cauza complexității lui, hormonul de creștere ca atare nu poate fi produs pe scară comercială. Dar cu ajutorul enzimelor se poate produce ruperea acestei molecule în părți mai mici, care să aibă același efect și care se pot obține și pe scară mai largă.

Mesageri chimici. *Multe dintre substanțele chimice ale organismului au fost identificate a fi substanțe de comunicare între celule. Astfel, ADN și ARN s-au dovedit a fi sursele informației de bază în genă, celelalte chimicale naturale s-au dovedit a fi transmițătorii informațiilor de la celulă la celulă, reglînd și coordonînd în acest mod funcțiunile organismului Pozițiile receptoare la suprafața celulelor acționează ca niște lacăte, care pot fi „deschise" doar de către structura hormonală specifică. Astfel sînt eliberate substanțele naturale, printre care un grup de substanțe ale organismului, cunoscut ca prostaglandine. Aceste substanțe activează adenilciclaza, o enzimă de membrană a celulei, care împiedică conversia proviziilor de trifosfat de adenozină (ATP) ale celulelor (sursa energiei depozitate în celulă) în monofosfat de adenozină (AMP). Această conversie în AMP ciclic face ca energia depozitată să fie disponibilă pentru descărcare, dacă celula își exercită funcțiunea sa specifică, fapt ce are ca rezultat un metabolism celular crescut, producerea metaboliților celulari și sinteza crescută a ADN, ARN, a enzimelor și a proteinelor.*

Ținînd seama de aceste detalii despre fazele funcționării celulelor, se deschid farmacologiștilor noi căi potențiale pentru cercetare.

Activități de scurtă durată. *Multe încercări de a regla din afara organismului funcționarea celulelor nu au avut succes. Rezultate recente ale biodinamicii substanțelor naturale din organism au arătat de ce multe dintre aceste substanțe au un timp de injumătățire foarte scurt.*

În cele mai multe cazuri, acest lucru este folositor, el permite mușchilor să se relaxeze imediat după contracție și face posibilă menținerea ritmurilor organismului, cum ar fi somnul și digestia. În tratamentul bolilor însă ruperea rapidă a substanțelor naturale îngreunează menținerea dozelor necesare.

Soluția va trebui să vină de la sisteme mai bune de administrare a medicamentelor. Metodele obișnuite de administrare a medicamentelor introduc în organism cantități masive dintr-un medicament pentru a da siguranța că doza respectivă va ajunge în final la organul vizat și va avea rezultatul scontat. Această metodă implică efecte secundare în alte părți ale organismului.

În prezent se dezvoltă noi metode de administrare directă a medicamentelor în organul respectiv, fără să afecteze alte organe. Astfel, se reduce doza totală necesară și, deoarece fluxul este continuu, se evită concentrațiile maxime și minime ale medicamentului în organul respectiv, care se produc dacă medicamentele se administrează la intervale de cîteva ore. S-au făcut multe încercări pentru a dezvolta o nouă metodă de administrare. Un prim rezultat : progesterona împachetată în membrană, care se plasează direct în uter, unde se eliberează hormonul în

cantități adecvate, în mod continuu, timp de un an de zile. Astfel se asigură o protecție de lungă durată împotriva concepției și se elimină efectele secundare ale estrogenului din pilulele anticoncepționale.

La fel s-a dezvoltat un nou tratament pentru glaucom. S-au plasat sub pleoapa pacientului discuri de pilocarpină, din care medicamentul se eliberează continuu timp de 24 de ore, înlocuind astfel metoda veche a picăturilor pentru ochi, care se administrează din 4 în 4 ore.

Se lucrează la o serie de metode noi de administrare, bazate pe polimeri de hidrogeli, la care se pot atașa diferite medicamente, care se implantează în organul respectiv. Se pare că acești polimeri pot fi implantați în organism fără să apară probleme în coagularea sîngelui sau fenomene de respingere.

Îmbunătățirea metodelor de administrare a medicamentelor va avea ca urmare posibilitatea utilizării unui număr mult mai mare de substanțe farmaceutice. S-a renunțat la mai multe medicamente în timpul testării lor, deoarece cădeau rezultate pozitive în prea multe teste, dînd naștere astfel la teama de efecte secundare. De aceea folosirea lor locală le poate face utilizabile.

Prostaglandine. Cele mai noi și mai promițătoare biochimicale acum disponibile sînt prostaglandinele. Acestea pot deveni cu ușurință steroizii anilor 70. Într-adevăr ele par a fi veriga care permite steroizilor să aibă dramaticul lor efect în interiorul celulei.

Se cunosc 14 prostaglandine naturale, larg răspîndite, în cantități însă foarte mici, în țesuturile umane și ale mamiferelor. Ele sînt hidroxiacizi grași, cu lanț lung, nesaturați, ai căror precursori metabolici sînt acizii grași esențiali.

Mici diferențieri structurale dintre tipurile variate de prostaglandine modifică substanțial activitatea lor fiziologică și astfel ele au o gamă de aplicații potențiale foarte largă. Printre acestea ar fi controlul și declanșarea nașterii, a avortului, a coagulării sîngelui, controlul fluxului de sînge renal și al excreției sodiului, controlul hipertensiunii, decongestionarea nazală, tratamentul sterilității masculine, al astmului, al ulcerului digestiv și al trombozei.

Prieten sau dușman? Pe de altă parte, există indicii că unele tipuri de prostaglandine ar putea fi răspunzătoare de inflamații. S-a dovedit că ele pot fi distruse și că producerea lor este împiedicată de anumite medicamente, chiar de aspirină. Într-adevăr, este posibil ca aspirina să reducă febra și durerea pentru că distruge prostaglandinele, cauză a inflamației.

Astfel, în cercetarea pentru găsirea unor medicamente antiinflamatorii îmbunătățite, compușii noi și vechi vor fi triați în ceea ce privește efectul lor asupra prostaglandinelor.

Imunologie. Încercări amănunțite asupra substanțelor chimice din organism deschid drumul unor schimbări importante în terapia medicamentoasă bazată pe autoapărarea organismului.

Suprimarea reacțiilor imune ar putea înlesni transplantele de organe și ar putea grăbi vindecarea unor boli, cum ar fi lupusul, artrita reumatică, boli care sînt cauzate de anticorpi produși de organism și care atacă propriile țesuturi.

Terapia cancerului și dezvoltarea antigenelor specifice pentru producerea unor vaccinuri noi, de asemenea, își au originea în ultimele progrese făcute în acest domeniu. Se dezvoltă studiul unor substanțe medicamentoase, care induc producerea de interferon, apărarea naturală a organismului împotriva virușilor. Terapia și prevenirea bolilor virotice prin creșterea activității interferonului au înregistrat unele succese la animale.

Sînt pe cale de a deveni teste antigen-anticorp cu valoare în diagnosticul precoce al tumorilor maligne. S-a putut obține imunitate față de leucemie în cazul unor specii de porci și s-a încercat această terapie și la oameni. Imunoterapia este aplicată în tratamentul cancerului, alături de chirurgie și radiație.

Dacă imunologia poate preveni sau vindeca anumite boli, atunci găsirea unor noi medicamente în aceste scopuri nu va fi necesară. La fel, producția unor agenți imunologici va fi simplificată cu ajutorul tehnicilor pentru fracționarea și separarea anticorpilor specifici din globulina umană. În momentul de față se încearcă producerea de antigene și anticorpi specifici de o înaltă puritate, prin cultură continuă de celule ale leucocitelor umane. În viitor „Fabricile" de celule umane vor rivaliza cu cele de antibiotice; în ceea ce privește dimensiunea lor, și celula umană însăși va putea fi folosită pentru înlocuirea organelor bolnave.

S-a descoperit sistemul de apărare a organismului, bazat pe interacțiunea dintre hipofiză și glanda suprarenală, sistem care face posibil utilizarea hormonilor suprarenali ca medicamente antiinflamatorii. S-a constatat că o varietate de steroizi nehormonali sau de metaboliți hormonali poate garanta protecție completă împotriva unor doze mortale din multe alte medicamente.

„Steroizii catatoxici" determină ficatul să producă enzime care elimină într-un ritm rapid substanțele toxice din organism. Există o varietate mare de steroizi catatoxici, fiecare cu o acțiune proprie specifică, care pot elimina selectiv substanțe din organism.

De exemplu, este posibil să se elimine componenții producători de efecte secundare ale unui medicament fără să fie afectată valoarea sa terapeutică. Steroizii catatoxici care elimină progesterona se pare că se vor putea folosi în declanșarea avortului, fapt demonstrat cu ajutorul unor teste făcute pe șobolani, maimuțe și femei.

Cancerul. Lupta contra cancerului se duce pe două căi: prevenirea și tratamentul. Ele implică mecanisme diferite, însă, în ambele cazuri, se pune problema cunoașterii fenomenelor ce au loc la nivelul celulei. În ultimul timp se pare că enigma cancerului va putea fi rezolvată.

Cancerul este rezultatul schimbărilor în funcționarea codului genetic conținut în ADN. Se știe că carcinogenii chimici, virușii și radiațiile pot cauza schimbări în ADN. Virușii, ei înșiși substanțe chimice purtătoare de coduri, s-au considerat a fi o verigă în producerea sau transmiterea cancerului.

În ultimul timp s-a constatat că ARN într-un virus care cauzează cancer la animale poate determina celulele să producă varietatea lor proprie, specifică de ADN. Acest ADN se pare că determină celulele și generațiile lor succesoare să crească în mod canceros.

S-au izolat viruși ARN din sîngele unor bolnavi de leucemie. Astfel de sinteze ADN dirijate de ARN cu enzime din viruși producători de tumori pot fi cheia deranjamentului în astfel de tipuri de cancer. În momentul de față, în cazul bolnavilor de leucemie, se testează antibiotice care atacă virușii ARN. Aceste substanțe derivă din rifamp cină (sursa celui mai nou antibiotic de tuberculoză, Rifampin). La fel s-au dezvoltat streptovaricine, care, de asemenea, inhibă sinteza ADN dirijată de ARN. S-a cercetat un antibiotic (Distamycin) care este activ față de cîțiva viruși ARN, inclusiv cei de tip herpes. Acești viruși cuprind o varietate care produce herpesul genital, considerată de unii a fi o boală venerică și care poate favoriza apariția cancerului uterin.

Posibilități de prevenire. Descoperirea fundamentală că ARN poate schimba codificarea genetică a ADN deschide perspective noi pentru chimioterapia cancerului; de asemenea, cunoașterea acestui mecanism poate fi de folos în prevenirea cancerului. În sînge, s-au descoperit proteine specifice care pot permite un diagnostic precoce al cancerului, și alte proteine care se pare că ar preveni dezvoltarea cancerului cauzat de razele X. Folosirea acestei ultime fracțiuni proteice ar putea permite un tratament al tumorilor cu doze mult mai mari, în același timp protejînd celulele normale împotriva radiației. Această tehnică se studiază foarte amănunțit în momentul de față. Mulți cercetători din domeniul cancerului cred că celulele canceroase se dezvoltă zilnic în toate organismele în viață și că ele sînt distruse de mecanismul normal de rezistență al organismului. Aceste mecanisme se studiază în prezent, cunoașterea deplină a lor putînd permite creșterea rezistenței față de cancer.

Recent s-a descoperit o proteină „neobișnuită", care poate va elucida unele probleme în cunoașterea naturii cancerului sînului. Proteina a fost izolată din sîngele unor șoareci susceptibili la cancerul mamelelor și s-a găsit atît la femelele care au avut pui, cît și la cele care au fost tratate cu estrogeni. După îndepărtarea pe cale chirurgicală a mamelei canceroase, aceste proteine au dispărut din sînge. Aceste constatări pot fi valoroase în diagnosticul precoce al cancerului sînului și la identificarea acelora predispuși la această boală, înainte de dezvoltarea ei. Deocamdată, nu s-au putut încă determina diferențele între celulele canceroase și celulele normale. Se pare că aceste diferențe sînt atît de mici, încît este deosebit de greu să fie puse în evidență. Se speră că noua tehnologie să treacă peste dificultățile prezente și să se găsească noi tratamente pentru cancer.

Boli cardiovasculare. Bolile cardiovasculare sînt un flagel și mai mare decît cancerul. Dacă boala canceroasă ar dispare în întregime, s-ar adăuga doar un an și jumătate la durata vieții în cazul vîrstei de 65 de ani, însă prevenirea sau tratamentul arterosclerozei ar adăuga 10 ani la durata medie a vieții.

Perspectiva găsirii tratamentului care să asigure vindecarea bolilor cardiovasculare este şi mai puţin promiţătoare decît în cazul cancerului. În ultimii 25 de ani nu s-au făcut progrese în ceea ce priveşte prevenirea acestei cauze frecvente de deces. Se pare, însă, că în ultimul timp s-au găsit cîteva tratamente noi.

Prostaglandinele sînt ultimele realizări în domeniul reducerii potenţiale a tensiunii sîngelui.

S-au dezvoltat procedee şi tehnici noi pentru a ajuta pomparea sîngelui în cazul bolilor cardiace decompensate. Există cîţiva agenţi care opresc evoluţia şi chiar duc la vindecări de ateroscleroză. Printre aceştia ar fi compuşi care scad colesterolul, ca clorfibrat, şi cîţiva inhibitori ai colesterolului, sau agenţi de antiabsorbţie.

Prevenirea coagulării. *Studiul coagulării sîngelui va avea, probabil, ca rezultat ameliorarea situaţiei existente. Se studiază intensiv compuşii care inhibă conglomerarea trombocitelor — substanţe care previn formarea cheagurilor în vasele sanguine —, cum ar fi enzimele care dizolvă cheagurile.*

S-au dezvoltat două medicamente bazate pe enzime, separate din venin de şarpe; aceste enzime îndepărtează complet fibrinogenul din sînge şi astfel previn formarea cheagurilor sau creşterea celor existente. Trombocitele, primul sistem de apărare împotriva sîngerării, nu sînt afectate dacă pacientul nu suferă în mod normal de pierderi de sînge excesive din tăieturi. Altminteri, pacientul poate fi operat, deoarece mecanismul său normal de coagulare poate fi restabilit aproape imediat de propria lui producţie de fibrinogenă, care se recîştigă în momentul în care se întrerupe tratamentul cu venin de şarpe.

Alţi factori. *Studii recente încearcă să clarifice importanţa geneticii, a hipertensiunii, a fumatului, a hranei şi a efortului în incidenţa bolilor de inimă.*
Nu mai există nici o îndoială că valoarea colesterolului în sînge ar fi un inhibitor al boilor potenţiale ale inimii sau că agenţii de inhibare a colesterolului ar putea fi un ajutor în prevenirea ocluziei coronariene.

Eliminarea grăsimilor animale din alimentaţie şi reducerea aportului de calorii pot reduce substanţial riscul îmbolnăvirii inimii. Se mai crede, că industria farmaceutică poate ajuta la scăderea gradului de îmbolnăviri şi poate creşte durata medie de viaţă, prin perfecţionarea medicamentelor care să reducă necesitatea de grăsimi, de tutun şi de alcool şi chiar să le înlocuiască prin preparate nevătămătoare.

Controlul naşterilor. *În ultimii ani s-au făcut cercetări şi în acest domeniu. Printre metodele în studiu sînt pilulele anticoncepţionale, care se administrează o dată pe săptămînă, o dată pe lună sau mai rar, şi pilule care pot fi administrate după concepţie. În momentul de faţă se cercetează metode intrauterine. Răspunsul la întrebarea dacă ele vor deveni un factor major în controlul naşterilor depinde de dezvoltarea sistemului de administrare, care va trebui să faciliteze folosirea lor ca substanţe avortante sau anticoncepţionale prin autoadministrare.*

Căi noi. *În momentul de faţă se lucrează la cîteva metode noi de anticoncepţie, bazate pe interacţiunea hipotalamului, a hipofizei şi a ovarelor.*

În timpul ciclului normal de menstruaţie hipotalamul secretă „factori de eliberare", care acţionează asupra hipofizei şi determină secreţia unor substanţe proteinice foarte complexe. Aceşti hormoni „mesageri", la rîndul lor, acţionează asupra ovarelor, care secretă la intervale determinate, de-a lungul lunii, mai întîi estrogen şi apoi progesteronă. Această delicată balanţă hormonală reglează eliberarea ovulului şi întărirea pereţilor uterului. Majoritatea pilulelor anticoncepţionale inversează acest ciclu, trimiţînd înapoi hipotalamului estrogenul, obligîndu-l să întrerupă transmiterea factorilor de eliberare. Acest fapt determină hipofiza să întrerupă fluxul de hormoni mesageri şi astfel se previne eliberarea ovulului.
În momentul de faţă, cercetătorii îşi îndreaptă atenţia spre metode de prevenire a concepţiei prin modificarea altor etape ale ciclului de reproducere. O posibilitate : mesagerii hipofizei, a căror structură este binecunoscută. Totuşi, aceste molecule sînt prea complicate pentru a putea fi sintetizate pe scară comercială.

Factorii de eliberare sînt mult mai promiţători, deoarece s-a constatat că sînt polipeptide simple. Pînă acum s-au descoperit cel puţin şapte din aceşti „minihormoni", care controlează funcţiile hipofizei.

Recent a fost sintetizat hormonul de eliberare, factor principal în ciclul feminin de reproducere — hormonul de eliberare a hormonului de luteinizare (LH — RH) — care controlează eliberarea de către hipofiză a hormonului de luteinizare (LH). Se lucrează deja la producerea lui pe scară comercială.

LH—RH ar putea chiar să fie capabil să determine creşterea fertilităţii, cauzînd ovulaţia în cazul femeilor sterile. Dimpotrivă, substanţe care neutralizează LH — RH, la care se lucrează în momentul de faţă, ar putea să fie folosite ca anticoncepţionale.

Sănătatea mintală. *Descoperirea tranchilizantelor a uşurat foarte mult tratamentul bolilor psihice, şi utilizarea lor a permis cunoaşterea unor aspecte ale chimiei creierului, raspunzătoare de funcţionarea normală sau anormală a proceselor de gîndire.*
L-dopa este un exemplu în acest sens. S-a descoperit că anumite tranchilizante, pe lîngă eliminarea unor anumite amine din creier, pot cauza simptome similare cu cele ale bolii Parkinson.
De asemenea, s-a descoperit că în creierul unui bolnav de Parkinson dopamina se găseşte în cantităţi mici. L-dopa este un medicament nepurificat, el trebuie administrat în cantităţi foarte mari, deoarece numai o mică parte trece bariera sîngecreier, pentru a fi transformat în dopamină, ceea ce duce la efecte secundare. În mod ideal, dopamina ar trebui să fie administrată direct în creier. Acest lucru ar fi posibil doar prin implantare craniană cu ajutorul unei membrane-suport. Această metodă terapeutică, care poate menţine constantă cantitatea de dopamină administrată, este deocamdată în studiu. Astfel de metode se pot utiliza şi în cazul altor chimicale ale creierului.

Cercetarea în domeniul chimiei creierului a dat naştere la multe proiecte pentru medicamente noi, inclusiv fermoni, substanţe naturale produse de un membru al unei specii, care influenţează comportarea altor membrii ai aceleiaşi specii. De exemplu, s-a constatat că şoarecii-femelă care au trăit într-un contact strîns au avut cicluri de ovulaţie similare; la fel, grupurile de femei care trăiesc în dormitoare comune se pare că au perioade menstruale de aceeaşi durată. Se presupune că fermonii sînt răspunzători pentru acest efect.

Fermonii prezenţi în urina unui şoarece-mascul străin, plasat lîngă cuşca unor şoareci-femelă, schimbă ciclul lor de ovulaţie normal. Acest fapt dă naştere la speculaţia că fermonii pot fi utilizaţi ca anticoncepţionale umane.

Cantităţile-limită de fermoni sînt foarte mici şi, deoarece aceste substanţe pot fi administrate prin inhalare, se pot folosi sub forma unor vapori parfumaţi.
Unii fermoni se pare că reduc ostilitatea şi agresiunea, şi astfel ei pot fi folosiţi în tratamentul bolilor mintale.

Cercetarea chimiei creierului, pe de altă parte, se îndreaptă spre cercetarea inteligenţei, a vioiciunii şi a memoriei. Deocamdată, cercetarea în acest domeniu este limitată la experienţe cu organisme inferioare, rezultatele sînt însă promiţătoare.

Îmbătrînire şi metabolism. *În timpul în care descoperirea antibioticelor a urmat o cale lungă în lupta pentru înfrîngerea bolilor infecţioase, s-a făcut relativ puţin în domeniul bolilor neinfecţioase şi de metabolism. Totuşi, aceste boli implică schimbări în chimia organismului şi pot fi tratate numai dacă se vor găsi medicamente potrivite.*
Cercetare genetică a stabilit ca ereditare anumite boli, a căror origine nu a fost înţeleasă înainte, incluzînd anemia cu celule în seceră şi o deficienţă de lactoză, care face imposibilă consumarea laptelui şi a altor produse lactate pentru unii oameni. Pînă acum, încă, nu s-a putut stabili dacă guta, artrita şi alte boli similare sînt legate de genetică.
Nu există nici o îndoială că diabetul şi eventuala dezvoltare concomitentă a aterosclerozei, a hipertensiunii şi a tulburărilor circulatorii sînt ereditare şi este rezultatul reproducerii prin căsătorie între rude.
Este o ironie faptul că terapia cu insulină, care menţine bolnavii de diabet în viaţă, le permite totodată, să se reproducă, ducînd astfel la răspîndirea bolii.
Este evident faptul că doar reducerea nivelului de glucoză în sînge nu este un tratament complet al diabetului. Sulfanilureea reduce în mod eficient acest nivel, dar nu poate controla complicaţiile.
Hipertensiunea, ocluzia coronariană şi tulburările circulatorii sînt la fel de des întîlnite printre bolnavii trataţi cu sulfaniluree, cît şi printre cei netrataţi. Totuşi, restricţiile dietetice şi controlul greutăţii pot ajuta diabeticii şi prediabeticii; aceste măsuri trebuie prescrise împreună cu medicaţia.
În ceea ce priveşte chimia diabetului, pare

evident faptul că hormonii de creştere joacă un rol-cheie în dezvoltarea acestor boli. Hipofizei, care reglează producţia hormonului de creştere, care la rîndul lui controlează necesarul de insulină, probabil i se va acorda mai multă atenţie în viitor în lupta împotriva acestei boli.

Cauză sau efect? *În ultimul timp se fac investigaţii în ceea ce priveşte fenomenul de îmbătrînire. În momentul de faţă, toată atenţia este îndreptată asupra posibilităţii ca modificările ADN — ARN să poată cauza sinteza incorectă a proteinelor şi enzimelor, ducînd astfel la o chimie modificată şi, eventual, la moartea celulelor.*

Tulburările metabolice, mult timp privite ca o caracteristică a bătrîneţii, pot fi mai degrabă cauza decît rezultatul îmbătrînirii. Îmbătrînirea poate fi cauzată de reticularea chimică gradată progresivă a unei proteine vitale şi a unei molecule de acid nucleic, care astfel nu mai poate funcţiona normal.

La fel este posibil ca reticulări similare în interiorul moleculelor ADN să inhibe abilitatea lor de a transmite informaţia. În viitor, cercetarea va găsi poate substanţe chimice care să poată preveni îmbătrînirea şi dereglările metabolice, eventual prin oprirea formării unor noi enzime în interiorul celulei.

Perspective. *În ultimul timp medicina a făcut progrese semnificative; nu există nici o îndoială că bolile genetice ale metabolismului, bolile inimii, cancerul, tulburările psihice, infecţiile virotice, îmbătrînirea şi multe alte boli vor ajunge să fie controlate mai bine în decada viitoare. Descoperirea genei chimice a deschis o eră nouă în medicină. Ca urmare, căutarea empirică a unor medicamente noi, bazată pe performanţa biologică a medicamentelor vechi, este în momentul de faţă prea costisitoare. Astfel de căutări sînt ineficiente. În schimb, se vor concepe noi medicamente cu ajutorul biodinamicii.*

2. *Lucrările efectuate au demonstrat posibilitatea de a separa aluminiul, potasiul şi fierul din soluţia apoasă rezultată la atacul leucitului cu un acid mineral puternic, folosind un solvent organic. S-au studiat mai mulţi solvenţi, ca, de exemplu: tributilfosfatul, fenolul, nitrobenzenul, acidul benzoic, tricrezilfosfatul în amestec cu o serie de diluanţi, cum ar fi: cloroformul, benzenul, toluenul, tetraclorura de carbon, pentanul, trielină. Cele mai bune rezultate s-au obţinut folosind acetil-acetona diluată cu trielină. Pe baza datelor obţinute s-a elaborat o schemă a procesului ce poate fi aplicată la scară industrială. În acest caz, cel mai bine este a se folosi la atac acidul azotic, deoarece în final pot rezulta produse mai valoroase decît atunci cînd se utilizează acid clorhidric.*

Schematic, procedeul constă în atacul leucitului cu acid azotic, astfel ca soluţia să conţină circa 70% apă şi 2—3% acid liber. După separarea reziduului, se aduce pH-ul la 2,3—2,5 cu ajutorul amoniacului gaz şi se introduce acetilacetonă dizolvată în trielină (19% în volum).

Fierul formează cu acetilacetonă un chelat ce se dizolvă în dielină. În soluţia apoasă rămîn mai puţin de 2% din fierul iniţial. Acesta se separă din faza organică prin tratare cu acid azotic 50%, cînd se formează azotat de fier, care trece în faza apoasă, şi acetilacetonă care se recirculă. În vederea separării aluminiului, după îndepărtarea fierului soluţia apoasă este tratată cu amoniac, pînă la pH-5—6, după care se adaugă solventul, aşa cum s-a arătat. Faza apoasă conţine azotat de potasiu şi amoniac, care prin concentrare duce la un îngrăşămînt valoros, în timp ce faza organică în care s-a extras aluminiul se tratează cu acid azotic 37% pentru separarea acestuia şi recircularea triacetilacetonei.

Procedeul este în studiu în faza de pilot, în vederea definitivării condiţiilor de lucru, în special, a consumului de solvent şi pentru definitivarea schemei.

3. *Legătura dintre cancerul uman şi viruşi este tot mai evidentă. Descoperirea recentă că tumoarea sînului la oameni conţine informaţii genetice omologe cu cele ale tumorilor mamare virotice la şoareci a fost extinsă şi la alte două categorii de cancer leucemia şi sarcomul. Cercetători de la Universitatea Columbia afirmă că A.R.N.-ul izolat din viruşii care cauzează una dintre formele de cancer la şoareci se hibridizează specific cu A.D.N.-ul din tumorile umane corespunzătoare. Această descoperire implică faptul că tumorile umane sînt cauzate de viruşi şi că sînt asemănări puternice ale acestor specii.*

4. *Aliajele rezistente la coroziune pe bază de Cr — Co, folosite în transplantul chirurgical de oase, pot rezista dublu faţă de metalele respective pure, dacă sînt supuse unui tratament special.*

Acesta constă în extruderea aliajului la 1100—1200°C. Pentru fasonare se foloseşte o prelucrare la rece şi un tratament la cald.

Calităţile speciale ale acestor aliaje sînt atribuite structurii mult mai omogene şi granulaţiei mai fine a matricei, şi unei distribuţii uniforme a carburilor.

Noua tehnică înlătură deficienţele pe care le prezintă oţelurile speciale, care tind să se corodeze la contactul cu partea fluidă a oaselor.

Aliajele de crom-cobalt, cu toate că sînt mult mai rezistente, nu sînt totuşi destul de flexibile. Acestea nu necesită testare pe animale şi sînt bine suportate de corpul omenesc.

★

A fost pusă la punct o metodă de determinare a cantităţilor foarte mici de prostaglandină $F_{1\alpha}$ şi $F_{2\alpha}$. Aceasta constă în tratarea prostaglandinei cu diazometan şi anhidridă heptafluorobutirică, fiind astfel convertită în triheptafluorobutiraţi. Aceşti derivaţi sînt apoi determinaţi prin cromatografie gazoasă.

★

O serie de derivaţi ai citarabinei s-au dovedit a fi mult mai uşor de administrat decît citarabina, chiar dacă nu sînt aşa de eficienţi ca aceasta. Citarabina — citosin arabinosida — se utilizează în tratamentul leucemiei; experimental s-a folosit pentru a preveni intoleranţa în cazul transplanturilor, dar necesită doze complexe, ca, de exemplu, infuzie intravenoasă timp de cinci zile.

Diferiţi esteri hidrofobici ai citarabinei sînt mai potriviţi în asemenea cazuri şi sînt şi mult mai uşor de administrat, de exemplu, prin simplă injectare.

★

Utilizînd electrozi formaţi din cristale de tungstenbronz, se poate determina concentraţia de oxigen dizolvat, pH, precum şi o serie de ioni metalici cum ar fi cel de mercur, argint şi cupru.

Cristalele nu au o compoziţie stoechiometrică şi conţin şi o serie de metale sodiu, litiu, rubidiu) în combinaţie cu tungstenul şi oxigenul. Aceste cristale pot fi folosite fără nici o dificultate la analiza apei rîurilor şi lacurilor.

★

International Plasma Corp. din Hayward, California, a pus la punct un sistem, cu plasmă automat şi care lucrează la temperatură joasă (50—200°C) pentru fabricarea semiconductoarelor. Acesta constă dintr-un generator cu plasmă, care într-o singură treaptă poate face două operaţii, şi anume depunerea unui strat semiconductor şi descompunerea parţială a vaporilor de tetrafluorură de carbon şi îndepărtarea peliculelor fotorezistente.

Noul sistem elimină riscurile existente în cazul folosirii pe cale umedă a produselor chimice şi înlătură orice problemă de poluare.

★

Cantităţi mari de xenon — 131 găsite în mostrele lunare au fost explicate ca datorîndu-se transmutaţiei bariului — 130 prin bombardare cu neutroni.

★

A fost descoperit un compus radioactiv care permite diagnosticarea bolii glandelor suprarenale. Acesta este 19 — iodocolesterolul, fabricat din iod radioactiv — 131, care se injectează intravenos şi se concentrează în glandele suprarenale. Cu ajutorul unui instrument de detectare se măsoară activitatea suprarenală şi astfel se pot localiza tumorile. Boala suprarenală poate produce diferite forme de diabet, presiune arterială ridicată, precum şi alte tulburări metabolice.

★

Copolimerii naylon-polistiren promit să deschidă noi perspective în marketing-ul materialelor plastice. Acestea sînt ieftine, au proprietăţi îmbunătăţite în comparaţie cu nylonul şi se pot fabrica uşor.

Au fost semnate deja contracte privind fabricarea industrială a acestora.

★

În S.U.A. a început producţia la scară industrială a tetrafluorurii de sulf de

puritate 90—94%. Acest compus fluorurat al sulfului posedă proprietăți fluorurante specifice. Din acest motiv se întrevede utilizarea sa largă la fabricarea unor produși organici și anorganici fluorurați necesari în chimia polimerilor, în industria farmaceutică și în industria pesticidelor.

★

Prima instalație ce folosește procedeul francez de polimerizare în bloc pentru fabricarea policlorurii de vinil a fost dată de curînd în producție în Anglia, la Baglan Bay. Acesta are o capacitate anuală de 45 000 t. Cînd va fi gata cea de-a doua unitate similară, care este acum în construcție, producția celor două complexe va ajunge la 230 000 t/an.
Policlorura de vinil obținută pe această cale este calitativ superioară față de cea fabricată prin metoda obișnuită de mulare.

★

Într-un colegiu medical din Philadelphia se testează un nou procedeu pentru dezintoxicarea heroinomanilor. Cercetătorii de aici au găsit că simptomul de reversiune este ușurat de un simplu exercițiu de respirație.
Heroinomanul inspiră oxigen pentru un timp scurt, apoi bioxid de carbon pînă își pierde conștiința. Este apoi reanimat cu oxigen și aer curat. Tratamentul se repetă de două ori pe săptămînă, apoi o dată pe săptămînă, apoi la o lună și după aceea este oprit.

★

Îndepărtarea vaporilor de mercur în proporție de peste 99%, rezultați la celulele de electroliză a clorurii de sodiu, se realizează printr-o metodă de spălare chimică, pusă la punct în Anglia de B. P. Chemicals. Partea esențială a procesului o constituie soluția de absorbție formată din hipoclorit, clorură de sodiu, ce conține și mici cantități de clor, care menține în soluție mercurul reținut. Mercurul este apoi recuperat din această soluție printr-o metodă oarecare.

★

Resturile sau „mareele de petrol" provenite de la tancurile petroliere pot fi combătute prin gelifierea petrolului, folosind o tehnică recent pusă la punct de Esso Research (patent S.U.A. 3634050). În acest scop se folosesc anumite produse chimice solubile în apă, de exemplu diizocianat sau β-amine care formează un polimer ce absoarbe fizic petrolul. Gradul de gelifiere este controlat de cantitatea de aditiv, timp de amestecare, temperatură. Petrolul nu se gelifică atunci cînd este încălzit la temperatura de 140°C.

★

Pentru depistarea surselor de poluare se vor utiliza spectrele particulelor poluante obținute cu ajutorul razelor X. S-a descoperit că particulele între 0,2 și 10 μ dau, atunci cînd sînt bombardate cu electroni, spectre caracteristice cu raze X. Spectrul unui poluant necunoscut poate fi comparat cu spectre cunoscute strînse într-un catalog, putînd fi astfel identificată și stabilită sursa de poluare. Un asemenea catalog urmează să apară în curînd.

★

În Danemarca a fost pus la punct un sistem catalitic-termal pentru reducerea poluării cu gazele de eșapament ale autovehiculelor, care sînt otrăvite de plumbul din gazolină. Catalizatorul, care nu implică un metal nobil, inițiază interacțiunea dintre oxizii azotului și monooxidul de carbon, pentru a forma azot și bioxid de carbon. Căldura degajată completează arderea parțială a hidrocarburilor și topește depozitele de plumb. Pe această cale se realizează o reducere cu 90% a cantităților de bioxid de carbon, cu 80% a oxizilor de azot și cu 50% a compușilor plumbului, din gazele de eșapament.

★

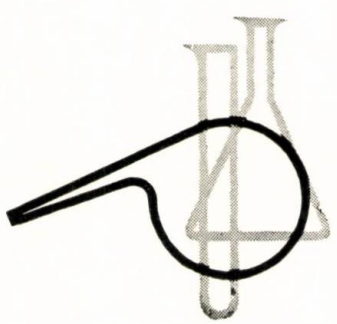
În S.U.A., a fost pusă la punct fabricarea unei fibre optice cu miez lichid, ce transmite semnalele luminoase cu pierderi minime de transmisie. Fibra, constă dintr-un capilar de cuarț topit, gol în interior, cu diametrul total de 80 μ și o grosime a peretelui de 15 μ, umplut cu tetracloretilenă. De asemenea, sînt în studiu fibre de sticlă goale în interior. Avantajele pe care le prezintă această fibră, cum ar fi : dimensiuni mici, capacitate înaltă de transmisie optică, posibilitatea de a fi reproduse în serie mare și la un preț potențial mic, le impune din ce în ce mai mult.

★

Berea în ambalaj plastic devine o realitate. Noul ambalaj folosește un tub fără lipitură dintr-un film de polietilentereftalat orientat biaxial, acoperit cu un copolimer vinilidenic. Acesta este umplut sub presiune cu bere, apoi tubul este sigilat și ambalat în hîrtie rigidă.

★

În Anglia, Societatea Penzoil a dat publicității planul său de a fabrica îngrășăminte pe bază de fosfați de potasiu, după un procedeu propriu, pus la punct de cercetătorii săi. La început se va fabrica sortul 9-48-16 (NPK) fără clor, iar mai tîrziu 0-48-31 și 5-45-29, precum și o soluție foarte concentrată de tipul 0-25-20 și 0-50-40.



Am reținut

pentru dumneavoastră...

Industria de îngrășăminte cunoaște o dezvoltare puternică în toate țările socialiste. Astfel, în Uniunea Sovietică, la Voskresensk, Combinatul de îngrășăminte chimice își dezvoltă capacitatea de producție pentru a atinge în anul 1975 un nivel de producție de 500 000 t/an îngrășăminte complexe. Pentru realizarea acestui obiectiv se construiește o nouă linie de acid fosforic și de amoniac, precum și o instalație de amofos.

O altă instalație de îngrășăminte complexe cu o capacitate de producție de 100 000 t/an de tip 16-16-16; 12-24-12 și 12-12-24 s-a construit la uzina din Severoclike pe baza procedeului Bamag. În acest procedeu șlamul obținut prin acidularea rocilor fosfatice cu acid azotic este răcit direct pentru separarea azotatului de calciu tetrahidrat prin cristalizare. Filtratul, avînd un conținut ridicat de acid fosforic liber, este prelucrat în continuare prin metode convenționale la îngrășăminte complexe NPK cu un conținut de P_2O_5 solubil în apă de pînă la 90%. Azotatul de calciu tetrahidrat este transformat în azotat de amoniu soluție și carbonat de calciu prin carbonizare, care decurge în reactoare de o construcție specială. Soluția de azotat de amoniu poate fi folosită fie la fabricarea produsului cristalizat, fie recirculat în instalațiile N P K. Reciclarea soluției de azotat de amoniu prezintă avantajul obținerii unor îngrășăminte complexe cu un conținut mai ridicat de azot fără un consum suplimentar de acid azotic. Raportul N: P_2O_5 poate varia în acest procedeu între 0,5 și 2 . 1.

În ceea ce privește îngrășămintele fosfatice, în Uniunea Sovietică se construiesc noi cuptoare de fosfor elementar în uzinele din Kazahstan care vor permite creșterea producției de fosfor la un nivel de circa patru ori mai mare decît cel realizat în anul 1970. În ceea ce privește sărurile de potasiu, trebuie menționat faptul că Uniunea Sovietică ocupă primul loc în lume în ceea ce privește volumul producției încă din anul 1968. Volumul producției, în continuă dezvoltare, este prevăzut să crească de la 4,6 mil t K_2O în 1971 la 12,5 mil t în anul 1980. În prezent, în Uniunea Sovietică sînt în funcțiune opt instalații mari de prelucrarea sărurilor de potasiu afectate la opt zăcăminte importante. Două dintre acestea prelucrează minereurile de sulfați la săruri complexe, în timp ce restul de șase instalații produc clorură de potasiu. În anul 1970, volumul de îngrășăminte potasice lipsite de clor au atins 370 000 t K_2O. Producția de îngrășăminte potasice a crescut continuu în ultimii șapte ani suferind și importante îmbunătățiri calitative. În afara clorurii de potasiu s-au introdus în fabricație sortimente noi de îngrășăminte ca sulfatul de potasiu si sulfatul dublu de potasiu și magneziu. Clorura de potasiu, cea mai concentrată formă de îngrășămînt cu potasiu, este încă predominantă. În U.R.S.S. industria de îngrășăminte de potasiu este concentrată în trei bazine importante, și anume Uralii, Bielorusia și Ucraina. Din primele două se extrage silvinită, care servește la fabricarea clorurii de potasiu, în timp ce din depozitele ucrainiene de sulfat de potasiu se extrage sulfatul de potasiu și sulfatul dublu de potasiu și magneziu.

În exploatarea sărurilor de potasiu s-au introdus procedee noi de mare productivitate care au dus în anul 1970, de exemplu, la atingerea unei productivități de 3 500 t minereu pe an pe cap de lucrător. La realizarea acestei productivități a contribuit și înlocuirea vagonetelor de mînă cu benzi transportoare. În ceea ce privește prelucrarea clorurii de potasiu din minereuri, în U.R.S.S. se folosesc atît metoda prin cristalizare, cî și cea prin flotație. În anul 1969, 69% din totalul producției de clorură de potasiu s-a obținut prin flotație, iar în viitor acest procent va spori ca urmare a construirii a două noi instalații de flotație, una în Ural și una în Bielorusia. În prezent randamentul de recuperare a potasiului din minereuri este de 98% prin recristalizare și de 95% prin flotație. Cu toate acestea procedeul prin flotație este mai avantajos întrucît permite obținerea directă a unui îngrășămînt granulat cu granule de dimensiuni mari, care mai conține în plus și microelemente utile extrase din minereu. Datorită faptului că zăcămintele de potasiu din U.R.S.S. conțin și argilă (10—18%) la extracția sărurilor de potasiu din acestea s-au elaborat procedee speciale, iar argila rămasă după extracție a constituit obiectul unor ample cercetări efectuate atît pe scară pilot, cît și industrială. Unul din noile procedee axate pe recuperarea sărurilor de potasiu din argila rămasă după extracție constă din spălarea acestora în contracurent cu apă fierbinte urmată de concentrarea sub vid a sării din soluția de extract.

Una din tehnologiile cele mai complexe o constituie extracția sărurilor de potasiu din minereurile de sulfați a căror compoziție chimică variază de la un zăcămînt la altul și de la un strat la altul. Pentru obținerea sulfatului de potasiu din cainită ($KCl \cdot MgSO_4$) aceasta se tratează cu o soluție de clorură de potasiu (silvinită) cu formarea de clorură de magneziu și sulfat de potasiu. Dacă cainita este spălată cu apă în absența silvinitei, se formează un sulfat dublu de potasiu și magneziu, precum și clorură de magneziu. Variația mare de compoziție a materiilor prime duce la formarea de amestecuri de sulfat de potasiu și sulfat dublu de potasiu și magneziu din proporții diferite. Un procedeu nou pentru prelucrarea minereurilor poliminerale a fost recent introdus la Caluș, pe scară industrială. Prin acest procedeu, minereurile conținînd circa 9% potasiu sînt supuse, după o reducere preliminară, la o dizolvare în două trepte cu apă caldă. Soluțiile rezultate conțin cainit, silvinit, epsomit și alte minerale dizolvate, langbeinita și polibalita fiind insolubili în condițiile de lucru precise. Soluția extrasă conținînd argilă este supusă decantării și apoi unei cristalizări succesive. În procesul de cristalizare, clorura de potasiu cristalizează prima, apoi clorura de sodiu și apoi sulfatul dublu de potasiu și magneziu. Dacă se urmărește obținerea ca produs principal a sulfatului dublu de potasiu și magneziu, condițiile de lucru trebuie modificate pentru a nu contamina cristalele de sulfat cu clorură. Contaminarea este împiedicată prin adăugarea unei soluții saturate de sulfat de magneziu și potasiu. După amestec, soluția este răcită pînă la 20°C într-un cristalizor sub vid. Sulfatul dublu cristalizat este filtrat și, dacă se dorește obținerea de sulfat de potasiu, el este descompus cu apă, separarea sulfatului de potasiu din soluția de sulfat de magneziu făcîndu-se cu ajutorul unei centrifuge. Șlamul de argilă rămas după cristalizarea sulfatului dublu de potasiu și magneziu este spălat cu apă caldă pentru a extrage sărurile de potasiu obținute, iar soluția rezultată este folosită la dizolvarea minereurilor. Pentru menținerea unei concentrații constante în clorura de potasiu, care rezultă în paralel cu sulfatul dublu de potasiu și magneziu, o parte din soluția folosită la extracție se îndepărtează și se concentrează. Printre noile procedee utilizate la separarea sărurilor din minereurile extrase figurează și două procedee electrostatice. În primul procedeu după ce are loc o reducere a silvinitei, aceasta este amestecată cu acid benzen sulfonic și introdusă într-un separator electric. În separator fiecare mineral primește o sarcină electrică diferită ca valoare și semn, fapt care face ca în cădere cristalele să devieze de la traseul vertical normal. Pe scară semiindustrială, acest procedeu aplicat unor minereuri de silvinită conținînd 27—29% clorură de potasiu și 2—3% reziduu insolubil, permite obținerea unui concentrat cu 90—95% clorură de potasiu și cu un grad de recuperarea potasiului de 93%. Cel de al doilea procedeu mineral este supus înaintea flotației unei încălziri realizate cu ajutorul unui cîmp electric în care rezidiile insolubile, datorită conductivității diferite în comparație cu sărurile de potasiu, se încălzesc la temperaturi diferite. După acest tratament minereul este trimis într-un separator electric circular. Minereurile poliminerale conținînd 13—14%, reziduurile insolubile supuse

acestui tratament ajung la un conținut de 3—6% reziduu insolubil. Prin prelucrarea unei silvinite cu 7—8% reziduu insolubil și 29,5% clorură de potasiu se obține un produs cu 2—2,5 reziduu insolubil, în timp ce șlamul rezultat conține pînă la 50% substanțe insolubile.

În comparație cu procedeele clasice de flotație sau cristalizare cele două noi procedee prezintă următoarele avantaje:

— produsele finite rezultă în formă cristalină cu cristale mari care permit renunțarea la instalațiile de granulare;

— procedeul clasic de flotație necesită o eliminare preliminară a argilei cu spălarea ulterioară a acesteia;

— procedeul clasic de cristalizare implică investiții mari pentru asigurarea condițiilor de obținere a produsului finit în formă granulară;

— consumul de abur în noile procedee este redus la jumătate în comparație cu cel din procedeul prin cristalizare;

— gradul de recuperare a potasiului în noile procedee este mai ridicat decît în procedeul prin flotație.

În perspectivă cercetările sînt axate pe îmbunătățirea utilajelor folosite în procedeele de extracție a sărurilor de potasiu din minereuri.

În R. P. Polonă producția de îngrășăminte chimice a crescut de peste 4 ori în ultimul deceniu, iar consumul de îngrășăminte azotoase a crescut de la 14 kg N/ha în 1961 la 40 kg N/ha în 1971. În agricultura poloneză producția de cereale a crescut în perioada 1960—1970 cu 30% atingînd 18 mil. t, cea de cartofi a crescut cu 80% atingînd peste 50 mil. t, iar cea de sfeclă de zahăr și alte plante tehnice a cunoscut, de asemenea, creșteri importante. Aceste sporuri au fost realizate și în urma acordării unor fonduri de investiții importante în agricultură, care a consumat în anul 1950, 10% din totalul investițiilor și 16% în anii 1968—1970. În paralel cu dezvoltarea agriculturii s-a dezvoltat și industria de îngrășăminte chimice. Primul combinat modern de îngrășăminte complexe a fost pus în funcțiune la Kedzierzyn între 1954 și 1958. În paralel s-au dezvoltat uzinele de îngrășăminte azotoase de la Tarnow și Chorzow și s-au construit noi instalații la Pulawy și Brziezie. În ultimul deceniu s-au construit uzine pentru producerea de îngrășăminte complexe la Police și Gdansk și s-a dezvoltat combinatul de la Kedzierzyn.

Pînă în anul 1975 industria poloneză de îngrășăminte chimice va acoperi complet necesarul de îngrășăminte cu azot și majoritatea necesarului de îngrășăminte cu fosfor, considerînd că în anul 1975 consumul total de elemente nutritive va atinge 195 kg/ha din care 70 kg N/ha și 50 kg P_2O_5/ha față de 40 kg N/ha și 30 kg P_2O_5 /ha în anul 1970.

Capacitatea de producție de amoniac a tuturor instalațiilor din R. P. Polonă a crescut de la 80 000 t/an N în anul 1953/54 la circa 1,8 mil t N în anul 1971/72. Această creștere a permis ca producția de îngrășăminte cu azot să crească de la 154 000 t N în anul 1955/56 la 1 031 000 t N în 1970/71. Majoritatea noilor instalații s-au construit prin import complex de la firme specializate vest-europene „Power Gas", „Dorr Oliver", „Ensa" etc.

Producția de îngrășăminte azotoase este realizată în prezent în șase unități după cum urmează: Uzina de la Chorzov pusă în funcțiune în anul 1916 produce în prezent 54 000 t N/an amoniac, care este folosit la fabricarea acidului azotic și a azotatului de amoniu și calciu.

Uzina de la Tarnow pusă în funcțiune în anul 1929 cu o capacitate inițială de 10 000 t N/an amoniac. Prin extinderile efectuate în 1964, uzina a ajuns la o capacitate actuală de producție de 289 000 t N/an. Între anii 1954—1971 s-au construit cinci noi instalații pe patru amplasamente, după cum urmează:

— Combinatul de la Kedzierzyn care dispune de o capacitate de producție de 337 000 t N/an amoniac și care deține instalații de acid azotic, azotat de amoniu și uree, și care a fost construită pe cărbuni, și apoi trecută pe gaze naturale.

— Uzina de la Oswiecim care a fost pusă în funcțiune în 1958.

— Combinatul Pulawy care a intrat în funcțiune cu prima etapă cu o linie de uree și care dispune de o capacitate de producție de 1 500 t amoniac pe zi. Cea de a doua etapă cu 1 500 t/zi amoniac a intrat în funcțiune în anul 1968 cu instalații corespunzătoare de acid azotic și azotat de amoniu. Ambele etape dispun de o capacitate de producție totală de 740 000 t N/an amoniac.

— Uzina de la Brziezie care a fost pusă în funcțiune în 1971 cu o linie de amoniac de 370 000 t/an amoniac pe gaz metan. Uzina dispune de instalații de azotat de amoniu și acid azotic.

— Uzina de la Police produce fosfat de amoniu la o capacitate de producție inițială de 110 000 t/an ce se extind în prezent la 200 000 t/an.

În anii care urmează se prevăd următoarele dezvoltări:

— La Kedzierzin o instalație de amoniac de 206 000 t/an

— La Tarnow o instalație de azotat de calciu și amoniac

— La Gdansk o instalație de îngrășăminte complexe

Dezvoltările de capacități realizate pînă în prezent au permis industriei poloneze de îngrășăminte să exporte 184 000 t N în anul 1970/71. Pentru anul 1971/1972 exportul de îngrășăminte cu azot a atins de 250 000 t N, în ultimul timp ureea reprezentînd circa 80% din cantitatea totală de azot exportată. Ureea este exportată atît în țările socialiste, cît și în Franța și Anglia. De asemenea, ea este exportată în India, Pakistan, Egipt, Tanzania și Sudan.

În R. P. Ungară producția de îngrășăminte fosfatice se dezvoltă ca urmare a dezvoltării producției de acid sulfuric. În acest sens, Ungaria, care a importat 44 600 t acid în anul 1968 și respectiv 72 800 t în anul 1970, a pus în funcțiune la Szoluk o instalație de acid sulfuric de 200 000 t/an care mărește capacitatea totală de producție a acestei uzini la 650 000 t/an acid sulfuric. În ceea ce privește producția de îngrășăminte azotoase, aceasta a crescut cu 8% între anii 1970 și 1971 atingînd 380 000 t N. În anul 1974 la Pet va fi pusă în funcțiune o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi. Pînă la intrarea în funcțiune a acestei instalații, prin extinderea unor instalații existente, producția de îngrășăminte cu azot a R. P. Ungare va atinge în anul 1974 420 000 t N, fără a se recurge la importul de amoniac. Consumul de îngrășăminte s-a dublat în perioada 1966—1970, atingînd în acest an 837 000 t elemente nutritive, din care azotul a reprezentat 391 000 t.

În R. P. Bulgară industria de îngrășăminte chimice cunoaște, de asemenea, o dezvoltare rapidă în actualul cincinal. Conform prevederilor, nivelul producției de îngrășăminte fosfatice va atinge în 1975 circa 530 000 t/an P_2O_5 față de 130 000 t/an P_2O_5 cît se produc în prezent sub formă de superfosfat triplu într-o instalație amplasată la Dimitrovgrad. Pentru realizarea acestui spor de producție se prevede construirea la Varna a unor instalații pentru producția a 300 000 t/an P_2O_5 care se vor realiza jumătate sub formă de superfosfat triplu și jumătate sub formă de nitrofosfat. În paralel, prin amenajarea instalației de la Dimitrovgrad, ea va fi profilată pe producția de îngrășăminte complexe. În aceste condiții, în Bulgaria 55—65% din totalul de P_2O_5 se va livra sub formă de îngrășăminte complexe. Pentru asigurarea cu materiile prime necesare, Bulgaria a contractat cu Marocul importul a 850 000 t fosfați într-o perioadă de trei ani și cu Tunisia importul a 500 000 t fosfați pentru o perioadă de un an. În afară de aceste surse, în anul trecut Bulgaria a încheiat un contract cu Siria prin care finanțează deschiderea unor mine de fosfați în Siria, plata acestor investiții estimate la 3 mil dolari făcîndu-se de asemenea în fosfați.

Influența îngrășămintelor chimice asupra mediului înconjurător este amplu dezbătută în țările care folosesc de mulți ani cantități importante de îngrășăminte. Cercetările ample făcute în S.U.A. de către serviciile de cercetări agricole ale departamentului de stat al agriculturii au dus la concluzia că îngrășămintele chimice pot fi folosite chiar și în cantități mari cu condiția utilizării acestora în condiții controlate. Deși restricțiile axate pe utilizarea îngrășămintelor abia au început, ele nu vor influența după părerea specialiștilor larga utilizare a îngrășămintelor în agricultură, ci va preveni numai unele efecte negative, atunci cînd aceste produse sînt utilizate în condiții nepotrivite. Aceasta nu înseamnă, afirmă experții, că îngrășămintele chimice, pesticidele biodegradabile, noi tehnici agricole și noi varietăți de cereale, nu vor duce la o producție de alimente mai mare fără să creeze prejudicii mediului înconjurător.

În luna februarie, organizația mondială de agricultură și alimentație, F A O, a organizat la Roma o consfătuire internațională axată pe necesitatea sporirii consumului de îngrășăminte pentru acoperirea nevoilor de hrană ale omenirii. Cu același prilej s-a discutat și problema poluării mediului înconjurător ca urmare a utilizării îngrășămintelor în cantități excesive. Cu toate că unii specialiști în protecția mediului înconjurător au încercat să afirme că folosirea îngrășămintelor duce la distrugerea terenurilor agricole bune, datele științifice

prezentate de alţi specialişti au dovedit contrariul. Astfel, conţinutul în humus şi în azot organic a unor soluri din Noua Zeelandă şi din Australia s-a îmbunătăţit prin utilizarea corespunzătoare a unor îngrăşăminte cu fosfor şi sulf. Anumite terenuri din Rothamsted Anglia, care au primit îngrăşăminte chimice încă din anul 1843, sînt în prezent, deci după peste un secol, mai productive decît în trecut. În aceeaşi situaţie se află şi staţiunea Askov din Danemarca, unde soluri care au primit de peste o jumătate de secol îngrăşăminte chimice s-au dovedit a fi mai productive decît cele ce au primit în aceeaşi perioadă cantităţi echivalente de elemente nutritive sub formă de gunoi de grajd. În ţările dezvoltate îngrăşămintele chimice se folosesc în cantităţi strict determinate de natura solului şi a culturii în vederea obţinerii unor recolte optime. Prin introducerea unor noi varietăţi de cereale mai productive decît cele actuale, vor apare necesare noi cantităţi suplimentare de îngrăşăminte. În acest sens, se apreciază că în următoarele două sau trei decenii cantităţile de îngrăşăminte chimice necesare omenirii vor spori chiar dacă suprafaţa agricolă s-ar menţine constantă, ca urmare a utilizării unor noi varietăţi de cereale.

Unii specialişti se întreabă dacă acest consum sporit de îngrăşăminte nu va fi dăunător mediului înconjurător. Îngrăşămintele se dispersează din terenurile agricole pe trei căi:

— prin solubilizare şi antrenare de către apele meteorice;

— prin pătrunderea în sol în cantităţi excesive;

— prin eroziunea suprafeţei solului şi a pătrunderii îngrăşămintelor în apele subterane.

Azotul introdus în sol sub orice formă, amoniac sau azotat, se regăseşte în sol datorită oxidării microbiologice sub formă de azotat. Datorită faptului că produsele coloidale din sol, ca argilele sau substanţele organice, sînt încărcate în principal cu electricitate negativă, anionul acidului azotic este mobil şi, dacă nu este preluat de către plante, el este spălat şi antrenat din sol de apele meteorice. Majoritatea solurilor agricole conţin între 0,075 şi 0,3% azot total, ceea ce corespunde la 1,5—6 t azot/ha pe o adîncime de 150 mm. Majoritatea azotului din sol este combinat cu o cantitate de circa 10 ori mai mare decît de carbon sub formă de compuşi organici. În solurile slab drenate azotul tinde să se acumuleze. În solurile arabile vechi se poate adăuga azot mineral între 30 şi 60 kg la hectar, dacă nu se adaugă îngrăşăminte organice sau plante care promovează acumularea de azobacterii. În anul 1969, în Anglia, consumul mediu de îngrăşăminte la hectar pentru terenurile agricole a fost de 75 kg/ha. Din analizele făcute a rezultat că în medie 50% din azotul mineral introdus în sol este preluat de plante. În cazul ierbii, gradul de recuperare a azotului poate creşte pînă la 80%. Cantitatea de cereale şi de iarbă crescută în Anglia, în anul 1968, a conţinut 1,4 mil t azot, 175 000 t fosfor şi 1,15 mil t potasiu.

Întreaga cantitate de iarbă, care conţine aproximativ două treimi din cantităţile de elemente nutritive menţionate, a servit la nutriţia animalelor, aşa încît gunoiul de grajd constituie o sursă importantă de elemente nutritive cu condiţia să poată fi colectat uşor şi distribuit uniform în terenurile agricole. În balanţa totală a azotului, o mare parte din azotul introdus în sol şi nepreluat de către plante se regăseşte în apele de suprafaţă. Studiile efectuate asupra conţinutului în nitraţi a apelor de suprafaţă din Anglia au dus la concluzia că acestea evacuează anual circa o pătrime din cantitatea totală de azot introdus în sol. Principalul efect al creşterii conţinutului în nitraţi a apelor de suprafaţă constă din dezvoltarea rapidă a algelor. Deşi procesul de eutroficare nu este pe deplin cunoscut, se apreciază că şi creşterea conţinutului în azot contribuie la apariţia acestui proces.

Dacă apele de suprafaţă sînt folosite şi ca ape potabile, creşterea conţinutului în nitraţi nu e dorită, provocînd tulburări sanguine la copii, datorită faptului că aciditatea stomacală la copii nu este atît de mare ca la adulţi, aşa încît devine posibilă reducerea nitraţilor la nitriţi. Aceştia sînt absorbiţi în sînge, unde, reacţionînd cu hemoglobina, provoacă methemoglobinemia.

Toxicitatea nitriţilor, în special a nitritului de sodiu folosit pe scară largă la menţinerea culorii mezelurilor şi la prevenirea contaminării acestora cu microorganisme din specia Botulinus, a constituit obiectul unor ample cercetări în S.U.A., unde lucrările au fost coordonate de F D A (Food and Drug Administration). Din cercetările efectuate a rezultat că, în doze de ordinul a 1—2 g, nitritul de sodiu poate produce cianoze sau chiar asfixii prin blocarea hemoglobinei. Dar în cantităţile mici folosite în alimentaţie el nu provoacă nici unul din efectele descrise, aşa încît F D A a autorizat utilizarea lui pentru încă cîţiva ani. Periculoasă este însă formarea de nitrosamine care sînt cancerigene. De aceea în multe state conţinutul în nitraţi al apei potabile este limitat la maximum 50 p.p.m., deşi unii specialişti afirmă că şi la acest conţinut apa este periculoasă pentru copii.

În Anglia conţinutul în nitraţi al apelor de suprafaţă a crescut în perioada de timp de cînd a început să fie analizat acest conţinut, şi anume din anul 1953, dar nu în aceeaşi proporţie cu creşterea consumului de îngrăşăminte. Ţinînd seama de faptul că în S.U.A., agenţia pentru protecţia mediului înconjurător a început să prescrie unele restricţii cu privire la întrebuinţarea îngrăşămintelor, unul din motive fiind şi creşterea conţinutului în nitraţi al apelor de suprafaţă, este de aşteptat ca în viitorul apropiat în Anglia să se ia măsuri similare.

Părerea multor experţi în agricultură este că pierderile de azot sub formă de nitraţi în apele de suprafaţă pot fi reduse printr-o utilizare mai raţională a îngrăşămintelor. În acest sens trebuie studiată natura solului şi a culturii, panta terenului, condiţiile climatice, precum şi alţi factori care pot contribui în paralel atît la un grad mai mare de utilizare a îngrăşămintelor în sol, cît şi la o reducere a pierderilor de azot în apele de suprafaţă. Aceasta cu atît mai mult cu cît experţii din domeniul agriculturii apreciază că în scurt timp actualele specii de cereale vor fi înlocuite cu varietăţi noi care vor solicita cantităţi sporite de îngrăşăminte pentru realizarea unor recolte optime net superioare celor actuale.

Gazeificarea cărbunilor constituie, aşa cum s-a arătat într-un număr anterior, o preocupare susţinută a cercetătorilor din industria cărbunilor din ţările puternic industrializate, care sînt, în mod implicit, mari consumatoare de combustibili: S.U.A., care a fost la un moment dat cea mai mare consumatoare de gaze naturale din lume, a devenit astăzi ţara care se află în cea mai serioasă criză de combustibil, şi costul ridicat al ţiţeiului şi al gazelor naturale lichefiate a generat orientarea unor importante forţe de cercetare spre lichefierea sau gazeificarea cărbunilor, pentru ca produsele astfel rezultate să poată înlocui gazele naturale sau hidrocarburile lichide provenite din petrol şi folosite pînă acum.

Gazele naturale în S.U.A. au început să fie larg utilizate abia în deceniul al patrulea şi extinse în toate oraşele în deceniul al cincilea, cînd au înlocuit difinitiv gazul de apă generat în fiecare oraş, datorită avantajelor importante pe care gazele naturale le-au prezentat în raport cu celelalte.

În paralel, gazul natural a început să înlocuiască cărbunele la fabricarea gazului de sinteză necesar amoniacului.

Consumul domestic de gaze naturale ajunsese atît de mare, încît în anumite regiuni el a început să fie importat prin conducte din Mexic şi Canada. În perspectivă cerinţele cresc, iar zăcămintele indigene ale S.U.A. nu mai le pot asigura, aşa încît se estimează ca în anul 1990 o mare parte din consumul de gaze în scopuri domestice şi energetice vor parveni din gazeificarea cărbunilor.

În ţările din Europa de vest, părerea specialiştilor este că situaţia nu este tot atît de critică ca în S.U.A. Descoperirea unor noi zăcăminte importante de gaze naturale în diferite regiuni din Franţa, Germania Federală, Italia şi în special a celor din Olanda şi Marea Nordului, permit să se aprecieze că în următoarele decenii consumul de gaze naturale în Europa de vest se va extinde, criza de gaze naturale devenind probabil mai tîrzie în aceste ţări decît în S.U.A. Aceasta este şi motivul pentru care cercetările axate pe gazeificarea cărbunilor s-au dezvoltat în ultimii ani numai în S.U.A.

Transformarea directă a cărbunilor în gaz metan prin hidrogenare directă nu este practic posibilă întrucît necesită hidrogen la presiune ridicată şi temperaturi înalte pentru realizarea procesului. De aceea cărbunele este gazeificat cu ajutorul vaporilor de apă şi transformat în gaz de apă (un amestec de oxid de carbon şi hidrogen). Trecerea gazului de apă în metan, adică metanarea catalitică, este posibilă şi primele instalaţii de gazeificarea cărbunilor în S.U.A. vor merge pe această linie.

Unul din cele mai vechi procedee de gazeificare folosit este procedeul finlandez Typpi Oy a căror cercetări au fost începute în anul 1938, iar industrializarea a avut loc abia în anul 1950. În acest procedeu, cărbunele uscat în prealabil pînă la o umiditate de 2—10% şi apoi măcinat fin. În această situaţie cărbunele este injectat cu ajutorul unui amestec de aer şi

aburi în gazeificator în care este transformat instantaneu în gaze şi cenuşă la presiunea atmosferică. În acest mod se evită aglomerarea cărbunelui. Cenuşa este separată cu ajutorul cicloanelor şi a unor scrubere. După desulfurare, gazele rezultate care conţin hidrogen, oxid şi bioxid de carbon pot fi utilizate fie drept gaze combustibile, fie ca materie primă pentru industria amoniacului sau pentru metanare.

Un alt procedeu de gazeificare a cărbunilor este procedeul Lurgi de gazeificare sub presiune care se poate utiliza la cărbuni al căror conţinut în cenuşe nu depăşeşte 35% şi a căror umiditate nu depăşeşte 30%. În acest procedeu poate fi folosit ca materie primă şi cocsul şi lignitul şi antracitul şi cărbunii bituminoşi. Prima instalaţie a fost pusă în funcţiune în anul 1936, iar de atunci s-au construit multe astfel de instalaţii, două din acestea fiind puse în funcţiune în Anglia în anii 1960 şi 1963. Procedeul Lurgi constă din introducerea particulelor de cărbune avînd mărimea 0,3—3 cm într-un buncăr aşezat la partea superioară a gazeificatorului, de unde este introdus cu ajutorul unui distribuitor rotativ în gazeificator. Aici, cărbunele întîlneşte un curent de gaze calde care contribuie la eliminarea materiilor volatile şi ajunge în zona de ardere la temperaturi între 300 şi 600°C la presiuni între 21 şi 28 at în funcţie de natura cărbunelui. Cenuşa se evacuează pe la partea inferioară a gazeificatorului. Randamentul termic al procesului de gazeificare, respectiv raportul dintre puterea calorică a gazelor rezultate şi cea a cărbunelui folosit, este de 89—95%, gazele brute conţin CO_2, CO, H_2, CH_4 şi H_2O precum şi mici cantităţi de H_2S, precum şi gudroane. Praful antrenat de gaze provenit din cenuşă este separat cu ajutorul unor cicloane, iar gudroanele cu ajutorul unor scrubere.

Desulfurarea gazelor şi eliminarea bioxidului de carbon se realizează cu ajutorul procedeului Rectisol care constă din absorbţia şi spălarea gazelor cu metanul la temperaturi între —50 şi 0°C. Hidrogenul sulfurat recuperat prin acest procedeu poate fi transformat în sulf elementar într-o instalaţie Claus. Se pare că procedeul Lurgi este atît de bine pus la punct încît companiile americane l-au însuşit, primele instalaţii de gazeificare a cărbunilor din S.U.A. urmînd să folosească acest procedeu. O primă instalaţie a cărui volum de investiţii este estimat la 250 mil. dolari este prevăzută a fi pusă în funcţiune în anul 1976 în statul New Mexico. O altă instalaţie similară urmează a se construi în aceeaşi regiune şi dacă rezultatele obţinute în exploatare vor fi cele scontate, se prevede construirea a încă trei noi instalaţii după anul 1976. Costul gazelor provenite din aceste instalaţii este estimat la 1 dolar pentru 1000 picioare cubice.

În Anglia, cercetările axate pe gazeificarea cărbunilor au început mai de mult, dar descoperirea zăcămintelor de gaze naturale din marea Nordului a întîrziat finalizarea lor. Lucrările de pînă acum, abandonate în fază pilot sau obţinerea în condiţii îmbunătăţite a gazului de sinteză şi în realizarea metanării într-un reactor în pat fluidizat.

Un alt procedeu care prezintă interes este procedeul COGAS care constă dintr-o completare a procedeului COED de lichefierea cărbunilor. În acest procedeu fracţiunile grele rezultate din procedeul COED de lichefiere a cărbunilor sînt gazeificate, la presiunea de 3,5 at în prezenţa unui amestec de aer şi vapori de apă. Costul unor astfel de instalaţii este în prezent apreciat a fi mai mare decît a unor alte instalaţii de gazeificare şi numai scumpirea ţiţeiului în perspectivă va face rentabil procedeul COED de lichefierea cărbunilor şi procedeul COGAS de gazeificarea gudroanelor.

Lignitul, cu toată valoarea calorică redusă, prezintă în gazeificare avantajul că prezintă o tendinţă mai redusă la aglomerare decît ceilalţi cărbuni. În acest sens, consorţiul Bituminous Coal Research a pus la punct un interesant procedeu de gazeificare în două trepte a lignitului folosind lignit pulverizat la presiunea de 70 at. Procedeul se află în curs de experimentare într-o instalaţie pilot cu o capacitate de producţie de 120 t/zi lignit. Aerul sau oxigenul folosit pentru combustia unei părţi din cărbune pentru a asigura căldura necesară gazeificării restului de cărbune determină existenţa bioxidului de carbon în gazele rezultate. Bioxidul de carbon este absorbit pe dolomită calcinată sau pe var, care se amestecă cu lignitul în acest scop. Acest amestec este introdus într-un devolatilizator la temperatura de 760°C şi presiunea de 18 at şi de acolo în gazeificator care funcţionează la temperatura de 870°C şi presiunea de 20 at. Gazele rezultate sînt reintroduse în devolatilizator pentru încălzirea lignitului, iar gudroanele împreună cu dolomita sînt arse într-un curent de aer pentru regenerarea dolomitei. Gazele purificate sînt supuse apoi metanării. Recent a început să se studieze folosirea dolomitei calcinate ca acceptor de sulf în desulfurarea cărbunilor. În acest sens, s-a pus la punct un procedeu în care cărbunele fin divizat este introdus într-un reactor în pat fluidizat care funcţionează la 21 at şi 760°C. În aceste condiţii, în care fluidizarea se realizează cu un curent de gaze, în care presiunea parţială a hidrogenului este de 4,8 at, hidrogenul sulfurat rezultat din gazeificare reacţionează cu dolomita calcinată formînd sulfură de calciu, iar restul oxidului de calciu existent absoarbe bioxidul de carbon cu formare de carbonat de calciu. Carbonatul de calciu este reciclat printr-o zonă superioară a reactorului şi calcinat la 950°C cu formarea de oxid de calciu care este refolosit.

Institutul de tehnologia gazelor din Illinois (S.U.A.) a pus la punct un interesant procedeu care combină de fapt procedeele de hidrogazeificare cu metanarea catalitică sub denumirea de procedeul Hygas. Prima instalaţie industrială va fi pusă în funcţiune în anul 1977.

Procedeul Hygas constă dintr-o măcinare şi uscare prealabilă a granulelor de cărbune la dimensiuni maxime de 3 mm. Cărbunii bituminoşi sînt trataţi în prealabil cu aer la 425°C pentru a reduce tendinţa de aglomerare în timpul procesului. Lignitul nu este supus acestui tratament. În faza următoare, cărbunele este amestecat cu un ulei rezultat ca subprodus pentru formarea unui şlam care este introdus într-un prim hidrogazeificator care lucrează la presiunea de 70—100 at. Produsele volatile şi fracţiunile lichide sînt antrenate de curentul de gaze într-un alt reactor în care se formează metan şi oxizi de carbon, iar cărbunele rămas este introdus într-un al treilea reactor împreună cu un curent de hidrogen cu formarea de metan. Gazele sînt apoi răcite şi purificate. În comparaţie cu procedeul Lurgi sau COGAS, investiţia specifică apare mai mare în acest procedeu.

Un alt procedeu de gazeificare a cărbunilor în soluţie este procedeul Stone Webster. În acest procedeu cărbunele fin măcinat este amestecat cu un solvent rezultat ca subprodus, de tipul uleiului de antracen cu formarea unui şlam care este supus unui proces de hidrocracare similar celui folosit în prelucrarea fracţiunilor petroliere. Produsele lichide rezultate din proces sînt separate prin distilare, iar fracţiunile grele conţinînd cenuşă şi cărbune nereacţionat sînt separate şi reciclate.

Fracţiunea lichidă este supusă unei noi hidrogenări pentru obţinerea unor cantităţi mai mari de gaze şi de hidrocarburi aromatice uşoare.

Din gazele rezultate şi spălate pentru reţinerea bioxidului de carbon şi a hidrogenului sulfurat, o parte sînt folosite la obţinerea hidrogenului prin reformare cu vapori.

În afara faptului că procedeul descris prezintă avantajul că evită aglomerarea cărbunelui, el prezintă şi avantajul formării unei cantităţi mai mici de bioxid de carbon, întrucît hidrogenarea este exotermă, singura fază în care este necesară, căldura fiind prepararea hidrogenului.

Un procedeu nou care foloseşte săruri topite şi care se află într-un stadiu avansat de experimentare este studiat de către firma Kellog. În acest procedeu carbonatul de sodiu topit este folosit ca mediu de reacţie şi ca agent de transfer de căldură. Procedeul elimină necesitatea oxidării parţiale a cărbunelui în reactor. Procedeul implică folosirea unor presiuni de 100 at. Cărbunele este încălzit în curent de gaz inert sau de gaz de sinteză la 815°C şi 100 at şi introdus în gazeificator, unde este pus în contact cu carbonatul topit. Gazul de sinteză brut rezultat părăseşte reactorul la 955°C şi este trecut printr-un generator de aburi, de unde iese răcit la 370°C. Sărurile topite conţinînd produsele solide negazeificate sînt introduse într-o instalaţie de ardere în care cărbunele şi cenuşa sînt arse cu oxigen.

Gazele de sinteză brute pot fi folosite direct sau supuse metanării. Se pare că carbonatul de sodiu nu se comportă numai ca un mediu purtător de căldură, ci are şi unele efecte catalitice. În acest procedeu se apreciază că peste 99% din carbonul existent în cărbune este transformat în gaz de sinteză. Din studiile preliminare efectuate pînă în prezent rezultă că procedeul este competitiv.

Din prezentarea sumară a cîtorva procedee de gazeificarea cărbunilor rezultă că această problemă constituie o preocupare acută în ţările care au dispus de zăcăminte mari de gaze naturale şi care sînt în curs de epuizare. Eforturile depuse pînă în prezent nu permit însă obţinerea unor gaze de sinteză, care la valoare calorică egală, să revină la un preţ de cost egal cu cel actual al gazelor naturale. Experţii apreciază că în

viitor cele două prețuri se vor apropia pe două căi, și anume: gazele naturale se vor scumpi pe măsura epuizării zăcămintelor și apariției necesității unor comprimări suplimentare, iar gazele provenite din gazeificarea cărbunilor se vor ieftini pe măsura perfecționării tehnologiilor de gazeificare și a modernizării metodelor de exploatare a zăcămintelor de cărbuni, așa încît în următoarele două, trei decenii prețul gazelor rezultat din cărbuni nu va diferi de cel al gazelor naturale. Oricum problema de perspectivă se pune nu numai din punctul de vedere al prețului, ci, în primul rînd, din punctul de vedere al necesităților populației care are nevoie de un combustibil ușor de mînuit.

Printre progresele mai importante realizate în ultimii ani în industria îngrășămintelor fosfatice figurează și fabricarea metafosfatului de potasiu. În general, ultimile decenii s-au caracterizat în industria îngrășămintelor prin trecerea treptată de la îngrășăminte cu un conținut mai redus în elemente nutritive la altele cu un conținut mai bogat. În acest sens, sulfatul de amoniu (18% N) a fost înlocuit de azotatul de amoniu (35% N), și apoi de uree (46% N), și apoi de polifosfatul de amoniu. Potasiul este introdus în principal sub formă de clorură de potasiu (60% K_2O) care este amestecată cu îngrășămintele complexe de tip N — P în proporțiile necesare. Prima formă de legătură chimică între potasiu și alte elemente nutritive folosite începînd din anul 1963 a fost azotatul de potasiu, dar fabricația nu a durat mai mult de șapte ani, instalația fiind oprită datorită prețului ridicat de cost al azotatului de potasiu.

Cercetările axate pe obținerea unor îngrășăminte fără clor, respectiv cu potasiu introdus sub o altă formă decît clorura de potasiu, au dus la obținerea metafosfatului de potasiu. Acest produs în stare pură este insolubil în apă, dar este solubil în soluții conținînd alți cationi, ca, de exemplu, cei de calciu în magneziu. Din acest motiv metafosfatul de potasiu este mai solubil în sol decît în apa meteorică. Solubilitatea acestui produs depinde și de forma fizică sub care se prezintă. Forma cristalină este mai puțin solubilă decît forma sticloasă care se obține prin solidificarea sării topite. Îngrășămîntul este, de fapt, un amestec al celor două forme care permite și o solubilizare imediată și una lentă. Probele de sol au dovedit că metafosfatul granulat rămîne în sol mai mult timp decît clorura de potasiu.

Metafosfatul de potasiu are o fitotoxicitate redusă, se poate aplica la culturile la care clorura de potasiu este interzisă, cum sînt tomatele sau tutunul, se aglomerează greu în timpul depozitării și este economic în manipulare și depozitare. El este compatibil cu azotatul de amoniu și cu ureea și parțial hidrolizat poate fi amonizat în soluție apoasă cu formarea unui amestec de fosfați de amoniu și potasiu.

Pînă în ultimele decenii se poate afirma că nu există un procedeu industrializabil de fabricarea metafosfatului de potasiu, singura metodă cunoscută fiind tratarea clorurii de potasiu cu acid fosforic la temperatura de 900°C, temperatură la care ambii reactanți sînt puternic corosivi. În al șaselea deceniu societatea Scottish Agricultural Industries (S.A.I.) a pus la punct un procedeu în care temperatura de lucru este între 450°C și temperatura de topire a metafosfatului, cu obținerea directă a unui produs finit granulat. Procesul decurge într-un cuptor rotativ în care raportul molar între cei doi reactanți este controlat cu atenție.

Mai recent o întreprindere din Islanda produce direct metafosfatul de potasiu prin atacul rocilor fosfatice și a clorurii de potasiu cu acid sulfuric. După filtrarea sulfatului de calciu și a celorlalte produse insolubile, fosfatul diacid de potasiu cristalizează din soluție prin adaos de metanol. Prin distilarea soluției mumă metanolul este recuperat și acidul fosforic rezultat ca subprodus este recuperat. Fosfatul de potasiu rezultat corespunde unei compoziții 0 : 46 : 30.

Un alt procedeu și mai nou elaborat de Entreprise Minière et Chimique (EMC) din Franța permite obținerea directă a unui metafosfat de potasiu cu compoziția 0 : 57 : 35. Acidul fosforic utilizat trebuie să aibă o concentrație minimă de 50% P_2O_5. Suspensia de clorură de potasiu în acid fosforic este introdus într-un reactor în care masa de reacție este încălzită direct cu gaze de ardere. Din acest reactor masa de reacție este trecută în al doilea reactor unde este convertită în metafosfat de potasiu, la temperatura de 700°C. Produsul rezultat este trecut într-un răcitor din care rezultă sub formă de granule de 0,5—2 mm sau de solzi cu grosimea de 1,5 mm. Acidul clorhidric este recuperat din primul reactor la temperatura de 300°C și este răcit și absorbit în apă.

Metafosfatul de potasiu are un conținut total de P_2O_5 de 57,5%, iar de P_2O_5 solubil în citrat de 56,9% și în apă de 54,9%. Conținutul total în K_2O este de 35,7% din care solubil în apă 34,8%. Conținutul în clor nu depășește 1,1%. Pentru o tonă de metafosfat de potasiu cu un conținut de elemente nutritive 0 : 57 : 35 sînt necesare următoarele materii prime:

— Acid fosforic de 53%—1 130 kg;
— Clorură de potasiu (60% K_2O) 599 kg.

Un alt domeniu în care s-au înregistrat progrese în industria îngrășămintelor fosfatice îl constituie extracția cu solvenți a acidului fosforic obținut pe cale umedă. Este cunoscut faptul că filtrarea sulfatului de calciu din masa de reacție este o operație dificilă care a generat numeroase dispozitive de filtrare fără ca problema să poată fi considerată ca rezolvată. De aceea ideea extracției cu solvenți a acidului fosforic a început să fie îmbrățișată de numeroși specialiști. În acest sens, procedeul IMI, în care atacul fosforitelor are loc cu acid clorhidric cu formarea de acid fosforic și clorură de calciu, acidul fosforic este extras cu metanol. Dezavantajele acestui procedeu au determinat compania Bohna Engineering Research din S.U.A. să elaboreze un alt procedeu de extracție, în care această operație se efectuează asupra șlamului rezultat din atacul fosforitelor cu bisulfat de amoniu, obținîndu-se un acid fosforic concentrat (64% P_2O_5) corespunzător pentru a putea fi utilizat la fabricarea polifosfatului de amoniu sau pentru prepararea acidului fosforic cu 72% P_2O_5. Ca solvent se folosește tot metanolul, care fiind miscibil cu apa în orice proporție, extrage din proces nu numai acidul fosforic, ci și apa existentă în masa de reacție. Extractul obținut este supus distilării pentru recuperarea solventului în timp ce acidul fosforic rezultat cu un conținut de 64% P_2O_5 poate fi valorificat ca atare sau supus concentrării la 72% P_2O_5. Sulfatul de calciu rămas ca precipitat, după ce este spălat pentru recuperarea metanolului antrenat, este tratat cu amoniac și bioxid de carbon pentru trecerea sulfatului de calciu în carbonat de calciu și sulfat de amoniu. Carbonatul de calciu astfel rezultat este utilizat în industria cimentului, iar sulfatul de amoniu este transformat în bisulfat de amoniu prin încălzire și refolosit la atacul fosforitelor. Amoniacul rezultat la descompunerea sulfatului de amoniu este folosit la conversia sulfatului de calciu, iar bioxidul de carbon necesar acestei conversii este rezultat din gazele de ardere provenite din arderea combustibililor necesari descompunerii termice a sulfatului de amoniu.

Din tehnologia descrisă rezultă că în afară de rocile fosfatice singura materie primă folosită la fabricarea acidului fosforic este fosforita, întrucît amoniacul și metanolul, ce sînt necesare în cantități mici pentru a acoperi pierderile, sînt compensate de vînzarea subproduselor. Ca urmare, procedeul descris nu depinde de existența vreunei surse de sulf pentru industrializare. În schimb procedeul consumă cantități importante de combustibil.

Datorită faptului că în fabricația de fibre poliamidice, respectiv a caprolactamei, rezultă cantități importante de sulfat de amoniu, procedeul BASF poate fi modificat folosind ca materie primă sulfatul de amoniu. Întrucît în această variantă rezultă gipsul ca subprodus, eficiența economică a procedeului este condiționată de posibilitățile de plasare a acestuia.

Consumurile specifice pe tonă de P_2O_5 în cele două variante, și anume cu descompunerea sulfatului de calciu la bisulfat de amoniu (varianta I) sau cu folosirea sulfatului de amoniu ca materie primă (varianta II) sînt următoarele:

Materii prime	Varianta I	Varianta II
fosforite	3,55	3,55
amoniac	0,66	—
sulfat de amoniu	—	3,51
gips	0,73	—
calcar	—	0,71
metanol	0,04	0,04
Utilități		
energie electrică, kw/h	247	153
apă de proces, m^3	7	8,5
apă de răcire, m^3	17	18
aburi, t	7,2	7,0

Subproduse

carbonat de calciu, t	2,66	1,26
gips	—	4,29
amoniac	—	0,86

O altă variantă a procedeului BASF, denumită BESA 2, constă din utilizarea principiului de extracție cu solvenți ai acidului fosforic, în cazul cînd din punct de vedere economic atacul fosforitelor cu acid sulfuric este avantajos. Prin acest procedeu se obține un acid fosforic de 64% P_2O_5. Consumurile specifice pentru obținerea unei tone de P_2O_5 sub formă de acid cu 72% P_2O_5 sînt următoarele:

fosforite, t	3,47
sulf, t	0,92
metanol, t	0,04
energie electrică	268 kwh
apă de proces	0,8 m^3
apă de răcire	200 m^3
aburi	6 t
gips rezultat ca subprodus	4,34 t

Se afirmă că procedeul BESA-2 este indicat pentru extinderea fabricilor de superfosfat la acid fosforic. După atacul fosforitelor cu acid sulfuric cu formare de superfosfat simplu sau triplu, are loc o acidulare a masei de reacție urmată de extracția cu metanol. O caracteristică principală a procedeului RABS și a celui BESA-2 constă în puritatea avansată cu care se obține acidul fosforic în comparație cu procedeele convenționale.

În tabela de mai jos se indică cîteva caracteristici comparative:

	Procedeul BASF	Procedeul BESA-2	Procedeul convențional
F, %	0,01	0,06	0,08
CuO, %	0,01	0,06	0,08
MgO, %	0,02	0,34	0,82
Fe_2O_3, %	0,18	0,70	1,71, %
Al_2O_3, %	0,01	0,70	1,92, %
SiO_2, %	0,03	0,03	0,08
Total impurități	3,16	4,19	6,18
raport P/F	3 100	520	85
viscozitate la 40°C — cP	550	1 200	11 500

Conform unor estimări recente o instalație de 550 t/zi P_2O_5 sub formă de acid de 72% P_2O_5 costă în S.U.A. la limita bateriei 18 mil. dolari pentru o instalație BASF și 13,2 mil. dolari în cazul unei instalații similare BESA-2 cu dozatoare de sulf pentru fabricarea acidului sulfuric necesar. În baza costurilor actuale din S.U.A. se apreciază că prețul de cost al tonei de P_2O_5 revine la 88 dolari/t respectiv 63 dolari pe tona de acid fosforic de 72% P_2O_5, folosind drept combustibil gazul metan prin procedeul BASF.
În cazul procedeului BESA-2 se apreciază că prețul de cost al tonei de P_2O_5 este cu circa 5% mai redus.

★ ★ ★

În Brazilia, la Jacupiranga, Societatea Quimbrasil construiește un mare combinat de îngrășăminte, ce urmează să intre în funcțiune în 1973.
Acesta va fi realizat de către firma Power-Gas, care răspunde de inginerie, livrarea de echipament, construcția și darea în funcțiune. Valoarea contractului este de 3,5 mil. dolari și include o fabrică de acid sulfuric de 600 t/zi, una de acid fosforic de 210 t/zi și o alta de fosfat monoamoniacal cu o capacitate de 380 t/zi. Instalațiile de acid fosforic și de fosfat monoamoniacal vor lucra după procedeul Fisons cu dihidrat, respectiv Minifos. Ca materie primă se va utiliza roca fosfatică locală ce a fost încercată un timp mai îndelungat de către Fisons în instalația sa experimentală de la Levington — Anglia. Fosfatul monoamoniacal va fi utilizat în două unități de granulare pentru obținerea a 150 000 t/an îngrășăminte mixte. Una este planificată a se realiza la Ponta Grossa și alta la Rio Grande.

★

În Algeria, la Roniba, este planificat să se realizeze o fabrică de tripolifosfat de sodiu cu o capacitate de 20 000 t/an. Deocamdată nu a fost definitivat cu cine se va realiza fabrica, oferte primindu-se de la mai mulți ofertanți. Urmează ca pînă la sfîrșitul anului să se ia decizia, iar construcția să înceapă în 1973.

★

În perioada 1971—1975, producția de săruri de potasiu a Uniunii Sovietice va înregistra o creștere considerabilă. De la 2,5 mil. t K_2O în 1965, aceasta a ajuns la 4,0 mil. t K_2O în 1970 și va crește la 8,2 mil t, în 1975.
Ambele combinate, Uralkali și Bieloruskali, se vor dezvolta substanțial. Cea mai mare dezvoltare este planificată totuși pentru combinatul din Ural, unde pînă în 1975 se vor produce 4,4 mil. t K_2O.
Investițiile sînt evaluate la 450 mil. ruble și sînt destinate pentru construirea unei noi instalații de 5,4 mil. t/an KCl și 1,8 mil.t/an sare industrială și alimentară.
În cadrul aceluiași combinat se va realiza și o instalație de granulare pentru 2,5 mil. t/an clorură de potasiu. Prima parte a programului de dezvoltare va fi gata în 1973.
Combinatul din Bielorusia își va mări producția de la 2 mil. t K_2O la 3,3 mil. t K_2O. Investițiile se apreciază la 102 mil. ruble.
Se prevede, de asemenea, realizarea unei secții care să prelucreze minereurile de potasiu cu conținut ridicat în argile, care nu pot fi flotate.

★

În Israel este prevăzută dezvoltarea producției de brom care urmează să crească pînă în 1973, de la 14 500 la 20 000 t/an.
Conținutul de bromuri prezente în apa Mării Moarte este, după separarea KCl, de 10 g/l brom, cu mult mai mare decît în mod normal în apa de mare folosită în același scop în alte țări producătoare de brom.
Acesta este separat, prin barbotarea în saramură, a unui curent echimolecular de clor gazos și antrenarea ulterioară cu aer a bromului pus în libertate. Un factor care limitează producția bromului este clorul gazos, ce se produce aici în cantitate limitată.
În principal, bromul se va utiliza la fabricarea dibrometilenei.

★

În Polonia, în cadrul Combinatului de îngrășăminte complexe de la Police, se construiesc, în colaborare cu firma Dorr-Oliver, două linii de granulare pentru obținerea a 455 000 t/an îngrășăminte NPK de tipul 8-24-24.
Valoarea contractului este de 1 mil. lire sterline.
O parte din echipament este importat din Anglia, iar restul se realizează în țară.

★

În Anglia, Societatea I.C.I. construiește la Burn Hall Lancs. o instalație pentru producerea acceleratorilor utilizați la vulcanizarea cauciucului.
Investițiile sînt evaluate la 2,5 mil. lire.
Produsul, comercializat sub denumirea de Vulcafor, va fi folosit atît pe piața internă, cît și pentru export, mai ales în Africa și America Centrală și de Sud.

★

În Cehoslovacia, la Selik-Kojetin, a început producția bioxidului de carbon lichid, obținut la fabricarea alcoolului prin fermentația melasei.

★

Societatea Pechiney-Ugine Kuhlmann construiește la Salindres — Franța, încă o instalație de fabricare a fluorurii de aluminiu, cu o capacitate anuală de 50 000 t. În total, aici se vor produce peste 86 000 t/an.

Producția totală de AlF_3 a Europei de vest este de 350 —400 000 t/an și este folosită în întregime la fabricarea aluminiului. Pentru fiecare tonă de aluminiu sînt necesare 30—50 kg. fluorură de aluminiu.
Noua uzină este prevăzută cu un sistem modern de purificare a efluenților.

★

În Grecia, rafinăria John Latsis din Eleusis urmează ca pînă în august 1973 să-și mărească capacitatea de producție de la 1 la 5 mil. t/an, prin montarea unor unități de distilare în vid, distilare atmosferică și reformare.
Noile investiții vor fi realizate în colaborare cu firma franceză ENSA.

★

În Republica Abu Dhabi urmează să se construiască o fabrică pentru lichefierea gazelor naturale, cu o capacitate anuală de 2 mil. t. Investițiile, evaluate la 200 mil. dolari, vor fi realizate în colaborare cu mai multe firme din Franța, Anglia și Japonia.
Majoritatea acestor gaze se vor exporta. În acest scop se construiesc trei cargouri a cîte 50 000 t fiecare, pentru transportul gazelor lichefiate în Japonia.

★

În Olanda, la Limburg, este pe punctul de a intra în producție cea de-a doua fabrică de 30 000 t/an polietilenă de densitate mare, construită de DSM. Aceasta aplică procedeul „Compact", pus la punct de DSM, ce folosește un catalizator „superactiv".
Din cauza acestei activități mari, randamentul este mai mare de 50 000 g polimer per gram de catalizator.
Prima instalație construită tot aici și de aceeași capacitate, aplică procedeul DSM „Standars", bazat pe tehnologia de fabricație Ziegler.
O instalație asemănătoare de 35 000 t/an, bazată pe procedeul „Compact", este în construcție în S.U.A., la Port Arthur — Texas, și urmează să intre în funcțiune în acest an.
Noul procedeu prezintă o serie de avantaje. Datorită timpului de polimerizare în reactor, mai mic de 10 min., și gradului de conversie a etilenei, mai mare de 92%, pentru obținerea unei tone de polietilenă sînt necesare mai puțin de 1 020 kg etilenă.
De asemenea, se afirmă că pentru efluenți este necesară o cantitate mică de oxigen biologic și că peste 80% din echipament poate fi construit din OL obișnuit.

★

Conform unui contract semnat de curînd, Polonia construiește pentru Uniunea Sovietică, în șantierele de la Szczecin, două vapoare de 32 000 dwt fiecare, pentru transportul minereurilor și al rocilor fosfatice.
De asemenea, în cadrul aceleiași înțelegeri, urmează să se mai construiască și opt vase frigorifice, cu o capacitate de 5 500 dwt fiecare.

★

În cadrul complexului chimic de la Rieme — Belgia, în curînd urmează să intre în funcțiune etapa a doua de dezvoltare a instalațiilor de oxid de propilenă care își vor mări producția de la 30 000 la 70 000 t/an și a celei de polieteri.
Constructorul principal este Badger N V, care asigură ingineria, construcția și darea în funcțiune.

★

Instalația de tripolifosfat de sodiu de la Huelva — Spania, cu o capacitate anuală de 50 000 t, urmează să-și mărească producția cu încă 25 000 t/an. În acest caz se va acoperi necesarul intern și se vor crea disponibilități pentru export.
Tot în cadrul aceluiași combinat se va construi o fabrică de 10 000 t/an fosfați de sodiu, potasiu și amoniu.
Investițiile se vor realiza în colaborare cu grupul Rhone — Progil.

★

În Iugoslavia, la Mostar, se construiește o uzină pentru fabricarea aluminiului după procedeul Pechiney Ugine Kuhlmann, care asigură ingineria, asistența tehnică la montaj și darea în folosință. Investițiile vor fi finanțate de Franța.

★

În cursul acestui an au început construcțiile la mina de rutil de la Eneabba — Australia. Investițiile se vor ridica la 13 mil. dolari australieni.
Capacitatea inițială de producție va fi de 50 000 t/an rutil, iar primul cargo va fi exportat în 1973.

★

În primăvara acestui an a început în Turcia, la Mersin, construcția fabricii de sodă calcinată, cu o capacitate anuală de 150 000 t. Investițiile se vor ridica la 550 mil. lire turcești (15 mil. lire sterline).
O parte din utilaje se vor importa din Polonia și Franța, creditul urmînd a fi rambursat în zece ani.
Intrarea în producție va avea loc în 1974.

★

În Japonia, în cadrul complexului de la Kawasaki, s-a terminat construcția fabricii de izomerizare a xilenului, cu o capacitate anuală de 10 000 t.
Instalația va lucra după procedeul catalitic pus la punct de Toray Industries.

★

O fabrică de 440 t/zi azotat de amoniu a fost dată în producție în Grecia, la Ptolamais, aparținînd societății Nitrogenous Fertilizers.
Proiectarea, ingineria, montajul și darea în funcțiune s-au realizat în colaborare cu firma Uhde.
Tehnologia îi aparține Societății engleze I.C.I.

★

Societatea engleză Continental Oil investește aproape 2 mil. lire în instalația de gazificare a cărbunelui, pe care o construiește la Fife — Scoția.
Gazul obținut va fi de calitate și puritate similară cu gazele naturale.
Instalația, cu o capacitate de 3,5 mil. Nm^3/zi, urmează să producă în vara anului 1973. Dacă totul va decurge normal, know — how-ul urmează să fie utilizat în S.U.A. la obținerea gazului natural de sinteză.

★

Fabrica pentru producerea insecticidelor de la Rousset, în apropiere de Marsilia, a fost completată cu instalații pentru tratarea efluenților, care au costat 2 mil. franci.
Costurile de prelucrare a acestora se ridică la 500 000 franci/an.
Echipamentul respectiv va preveni poluarea rîului Arc. Efluenții sînt mai întîi decantați, pentru eliberarea de suspensii. Un incinerator va distruge mai mult de 10 t/lună șlam decantat.

★

Polonia va avea în următorii patru ani una dintre cele mai mari fabrici de caprolactamă din lume. Aceasta va avea o capacitate anuală de 50 000 t și se va monta în cadrul Combinatului de la Pulawy. Ca materie primă se va folosi ciclohexanona.
Pînă în anul 1975, producția de fibre sintetice va crește în această țară la 126 500 t/an.

★

În S.U.A. se experimentează la scară-pilot fabricarea a 3—3' — diaminobenzidinei (DAB), un intermediar important la obținerea fibrelor neinflamabile și a materialelor plastice rezistente la căldură. Ca o primă aplicare, diaminobenzidina prin condensare cu difenilizoftalat duce la polibenzimidazol (PBI), fibră care se carbonizează, dar nu arde, sau se topește și care este stabilă pînă la circa 450°C
Absorbția apei este egală cu aceea a bumbacului.
Pînă în 1974, produsul se va fabrica la scară industrială.

◇ ◇ ◇

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Spectroscopia de reflexie internă sau ATR şi aplicaţiile ei la chimia suprafeţelor. Principiile spectroscopiei de reflexie internă sau ATR (atenuated total reflection) se bazează pe reflexia unui fascicul luminos la suprafaţa-limită între un mediu optic mai puţin dens (elementul de reflexie) şi unul optic mai subţire (proba).
Tehnica ATR prezintă avantaje nete faţă de spectroscopia de transmisie obişnuită. Astfel, metodele ei permit căi noi pentru studierea absorbţiei spectrale a unor substanţe puternic absorbante. Ţinînd seama că la această tehnică, absorbţia se manifestă numai în domeniul unui număr redus de straturi moleculare, spectroscopia ATR s-a dovedit utilă pentru studiul fenomenelor de suprafaţă. Sînt citate o serie de rezultate obţinute, ca, de exemplu, identificarea a două grupe hidroxil, spectroscopic diferite, pe cuarţ α, compoziţia suprafeţelor unor molecule de zahăr activate, adsorbţia alcoolilor pe monocristale de oxid de aluminiu, determinarea modificaţiilor electrochimice pe suprafeţele unor electrozi, obţinerea de informaţii asupra structurii suprafeţelor şi stărilor de legături la substanţe solide.

Gallei, E., Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 11, iun. 1972, p. 722–725.

Sorbţia bioxidului de sulf pe răşini schimbătoare de ioni microreticulare. Se discută sorbţia bioxidului de sulf pe Amberlite IRA-45, un copolimer stiren — divinilbenzen, slab bazic, microreticular, cu aria suprafeţei < 1 m^2/g şi porozitate neglijabilă (porii se găsesc numai în spaţiile dintre catenele polimere). S-a urmărit examinarea influenţei absenţei unei arii mari şi a porozităţii asupra cineticii şi echilibrelor sorbţiei.
Vitezele şi echilibrele sorbţiei au fost determinate experimental, pe cale gravimetrică, la 25°C şi domeniul de presiune de 0,65—150 torr. S-a constatat că vitezele de sorbţie sînt limitate de difuziune şi mult mai mici decît cele obţinute folosind răşini similare macroreticulare.

Youngquist, G. R. şi Garg, S. K., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **11**, nr. 2, apr. 1972, p. 259–261.

Cinetica oxidării în fază de vapori a antracenului pe catalizator de vanadiu. Cu privire la cinetica şi mecanismul oxidării catalitice a antracenului la antrachinonă există opinii diferite. Pentru elucidarea acestei probleme, autorii au studiat cinetica oxidării, în fază de vapori, a antracenului pe un catalizator de compoziţie 10% pentoxid de vanadiu, 25% sulfat de potasiu şi 65% silicagel, într-un reactor izotermic, în domeniul de temperatură 270—360°C. S-a constatat că difuziunile externe şi interne au influenţe neglijabile. Datele experimentale pot fi explicate satisfăcător de o ecuaţie de viteză derivată pe baza considerentului că există o stare staţionară care cuprinde atît reducerea catalizatorului de către antracen, cît şi oxidarea catalizatorului la starea lui iniţială de către oxigenul gazos. În domeniul de temperatură 270—330°C energia de activare este cam pe jumătate faţă de energia de activare peste 330°C, fapt ce poate fi atribuit unor modificări în valorile coeficienţilor de difuziune a oxigenului în catalizator sau unor perturbări în structura reţelei.
Pentru domeniul de temperatură studiat, ordinul de reacţie este unu în raport cu antracen şi cu oxigen.

Subramanian, P. şi Murthy, M. S., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **11**, nr. 2, apr. 1972, p. 242–246.

Influenţa diverşilor factori asupra cineticii oxidării simultane a benzenului şi fenolului cu aer în fază lichidă. Se studiază oxidarea continuă a benzenului şi fenolului într-o autoclavă la temperatură constantă de 250 ± 2°C şi presiune de 56 atm.
S-a cercetat dependenţa vitezei iniţiale de acumulare a fenolului de concentraţia sa iniţială în amestec.
Se descrie cinetica formării fenolului şi produselor policondensate la oxidarea benzenului cu adaos de fenol (0,08—0,12 mol C_5H_5OH/lC_6H_6), la 250°C şi presiuni de 45—90 atm precum şi de 56 atm şi temperaturi de 180—250°C.
Se stabileşte că fenolul este iniţiator al oxidării în fază lichidă a benzenului, iar polimerizatele şi policondensatele de natură fenolică sînt inhibitori ai reacţiei.
Studierea dependenţei reacţiei de oxidare simultană a benzenului şi fenolului de temperatură, presiune şi concentraţia fenolului a arătat că viteza de formare şi concentraţia-limită a fenolului se determină din concurenţa proceselor de iniţiere şi autofrînare a reacţiei.

Saboldo, T. I., Proskuriakov, V. A., Potehin, V. M. şi Suharev, B. N., J. Prikl. Him., **45**, nr. 6, iun. 1972, p. 1324–1328.

Cinetica reacţiilor eterogene catalitice în fază gazoasă. Modelarea cineticii sistemelor complexe de reacţie a oxidării *o*-xilenului cu relaţii tipice de viteză pentru reacţii eterogen-catalitice. A fost cercetată într-un reactor diferenţial cinetica oxidării parţiale a *o*-xilenului pe catalizator de pentoxid de vanadiu, verificîndu-se diverse ecuaţii cinetice. S-a constatat că relaţia Langmuir — Hinshelwood nu conduce la rezultate satisfăcătoare. O concordanţă sensibil mai bună se obţine folosind modelele cinetice Mars şi van Krevelen (mecanism redox cvasistaţionar), cu abateri relativ mici între valorile măsurate şi cele calculate.
Constantele ecuaţiilor de viteză arată o dependenţă de temperatură de tip Arrhenius.

Hertwig, K., Lukas, K., Flock, W. şi Bucka, H., Chem. Tech. (Berlin), **24**, nr. 7, iul. 1972 p. 393–397.

Descompunerea catalitică a apei oxigenate pe unii catalizatori solizi. S-a cercetat viteza de descompunere catalitică a unor soluţii alcaline de H_2O_2 în prezenţa unor catalizatori solizi formaţi din compuşii titanului, zirconiului şi cromului cu azotul şi carbonul (TiC, ZrC, Cr_3C_2, TiN). Compuşii arătaţi s-au dovedit mai activi din punct de vedere catalitic decît metalele respective în stare pură. S-a emis o ipoteză asupra mecanismului reacţiei de descompunere şi s-au determinat valorile constantelor vitezei reacţiei de descompunere în prezenţa catalizatorilor cercetaţi.

Neciporenko, N. N., Vasilenko, I. I. şi Bugai, P. M., Ucr. Him., J., **38**, nr. 6, iun. 1972, p. 547–550.

Determinarea condiţiilor optime de obţinere a complexului catalitic folosit la alchilarea benzenului cu olefine. La alchilarea benzenului cu olefine, agentul activ este complexul clorurii de aluminiu cu hidrocarburile aromatice şi acidul clorhidric. Procesul industrial se conduce la temperatura de 25—80°C şi timp de contact 2—6 ore, la diferite raporturi molare alchilbenzen: benzen şi în prezenţa diferiţilor iniţiatori.
În lucrare se determină condiţiile optime de obţinere a complexului catalitic necesar în alchilarea benezenului cu etilenă şi propenă.
Din studiul influenţei naturii reactanţilor iniţiali rezultă că aceştia nu influenţează asupra activităţii catalitice a complexului obţinut.
S-a studiat, de asemenea, influenţa conţinutului de $AlCl_3$ (10—35%) în materia primă asupra compoziţiei părţii hidrocarbonice din complex; influenţa temperaturii (10—90°C) asupra randamentului complexului, precum şi influenţa naturii iniţiatorului asupra proprietăţilor complexului sintetizat (clorură de etil, apă, dicloretan).

Bineeva, N. T., Bocikova, L. I., Lobkina, V. V., Bahşizade, A. A., Zareţkaia, S. K., şi Pşik, I. N., Him. Promişl., nr. 6, iun. 1972, p. 423–425.

Modificarea selectivităţii catalizatorilor în hidrogenarea grupei dienice. Modificarea catalizatorilor de nichel cu plumb. Se studiază prin schimb de deuteriu mecanismul modificării catalizatorului de nichel cu plumb la hidrogenarea 3,5-heptadien-2-onei (crotonilidenacetonă) şi 6-metil-3,5-heptadien-2-onei (metilheptadienonă).
Prezenţa plumbului metalic şi tratarea cu soluţie de acetat de plumb modifică selectivitatea catalizatorilor de Ni/Al_2O_3 şi Ni/ZnO.
În prezenţa catalizatorului modificat, hidrogenul se adiţionează de preferinţă la dubla legătură din poziţia 3,4, spre

deosebire de adiția la dubla legătură 5,6, în cazul folosirii catalizatorului modificat.
Formarea intermediară a enolului demonstrată prin schimb de deuteriu arată că modificarea orientării procesului este legată de schimbarea mecanismului de reacție.

Borunova, N. V., Freidlin, L. N., Gvinter, T. I., Atabekov, T., Zamureenko, V. A. și Kustanovici, I., M. Izv. Akad. Nauk., Ser. Him., nr. 6, iun. 1972, p. 1299–1304.

Influența adausurilor de oxid de cobalt asupra catalizatorilor oxidici de antimoniu-telur utilizați în procesul de oxidare al izobutenei. S-a cercetat influența adausurilor de oxid de cobalt asupra caracteristicilor de catalizator ale amestecurilor din sistemul Co Sb-Te-O. Catalizatorii s-au preparat din Sb_2O_3, acid teluric și Co_2O_3, s-au tratat termic prin menținere cîte 5 ore la temperaturile de 200°C și 420°C și apoi s-au brichetat. În probele preparate, s-a menținut constant raportul atomic Sb: Te = 4 : 1, adausurile succesive de cobalt fiind de 5, 10, 20, 40, 60, 80, 90 și 100% atomice. Eficiența catalizatorilor a fost cercetată în procesul de oxidare a izobutenei. S-a stabilit că adausurile pînă la 60% atomice de cobalt nu modifică în mod esențial viteza reacției de oxidare. La conținuturi mai mari de cobalt, viteza procesului crește brusc, însă în detrimentul selectivității reacțiilor.

Jiznevski, V. M., Fedevici, E. V. și Sulima, I. M., Ucr. Him. J., **38**, nr. 6, iun. 1972, p. 529–533.

Catalizatorii obținuți prin reducerea sărurilor metalelor din grupa a VIII-a cu borohidrura de sodiu. Prin reducerea sărurilor metalelor din grupa a VIII-a cu borohidrura de sodiu se obțin precipitate cu un mare grad de dispersie, care, după uscare, prezintă valoroase proprietăți de catalizator. În soluții apoase de $NiCl_2$ (sau $CoCl_2$) are loc reacția: $NiCl_2 + 2NaBH_4 + 4{,}5H_2O \rightarrow 0{,}5\ Ni_2B + 1{,}5H_3BO_3^+ + 6{,}25\ H_2 + 2\ NaCl$. În precipitatele formate, după uscare în argon la 400°C, s-au identificat metalele respective și borurile lor, M_2B (M=Ni, Co). Reducerea acidului hexacloroplatinic, H_2PtCl_6, și a clorurii de paladiu, $PdCl_2$, are loc conform schemei:

$$8\ M^{n+} + nBH_4^- + 3\ H_2O \rightarrow 8\ M + nB(OH)_3 + 7n\ H^+,$$

În precipitatele uscate apar metalele respective, Pt și α-Pd.

Sterleadkina, Z. K., Malțeva, N. N., Frangulian, D. G., Polkovnikov, B. D. și Bakulina, V. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 6, iun. 1972, p. 1240–1245.

INGINERIE CHIMICĂ

Aspecte ale fluidizării în mai multe etape. Fluidizarea în mai multe etape reprezintă o dezvoltare recentă introdusă pentru învingerea unor deficiențe ale procedeelor convenționale cu pat fluidizat. Ea prezintă avantaje față de fluidizarea convențională în ceea ce privește efectuarea operațiilor în contracurent, menținerea gradientului de temperatură de-a lungul coloanei, controlul mărimii bulelor etc. Sînt trecute în revistă studiile unor cercetători cu privire la dinamica patului și a particulelor, distribuția timpului de rezidență, transferul de masă și de căldură. Ca aplicații industriale ale fluidizării în mai multe etape se prezintă: reducerea minereurilor de fier, prăjirea unor minereuri, calcinarea pietrei de var, argilei etc., uscarea unor solide granulare, ca: hidroxid de aluminiu, clorură de bariu, îngrășăminte granulate, acid citric, diferiți polimeri ș.a. Articolul cuprinde 44 de referințe bibliografice.

Raghuraman, Y. și Varma, Y. B. G., Chem. Process, Eng. **53**, nr. 7, 1972, p. 48–50.

Măsurarea automată a vitezei de cristalizare. A fost elaborată o metodă și s-a construit un aparat pentru determinarea automată a vitezei de cristalizare în funcție de curba de răcire, înregistrată pentru cristalizoarele cu funcționare discontinuă. Metoda, verificată pentru cazul practic de cristalizare a sulfatului de amoniu, permite determinarea valorii vitezei liniare de cristalizare și a valorii constantei cinetice a procesului de cristalizare. În modul acesta, pe baza curbelor de răcire înregistrate automat, se poate realiza o mărire a eficienței cristalizării. Metoda propusă poate fi utilizată și pentru proiectarea cristalizoarelor industriale.

Nyrlt, J., Křickova, J. și Matuchova, M., Chem. Prům., **22(47)**, nr. 7, iul. 1972, p. 327–329.

Optimizarea reactoarelor de contact. A fost elaborată schema unui model matematic care permite stabilirea regimului optim de funcționare a reactoarelor de contact utilizate în industria acidului sulfuric. Metoda prezintă o deosebită importanță practică pentru fabricile de acid sulfuric, deoarece prin aplicarea schemei propuse se pot realiza creșteri ale randamentelor de conversie a SO_2 în SO_3 de circa 2,5% (respectiv, pentru o producție zilnică de 100 t H_2SO_4 se poate realiza o creștere a producției de 2,5 t H_2SO_4/24 ore).

Chmúrny, D., Chem. Prum., **22(47)**, nr. 6, iun. 1972, p. 269–274.

Model matematic pentru comportarea la simulare a reactoarelor industriale Fauser-Montecatini pentru sinteza metanolului. Se descrie un model matematic pentru proiectarea și calculele de simulare în cazul reactoarelor Fauser-Montecatini pentru sinteza metanolului. Modelul ține seama de reacția: $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2$, de fenomenele de transfer de masă și de căldură între faza gazoasă și suprafața catalizatorului, cum și de difuziunea reactanților și produselor de reacție în porii catalizatorului. Influența acestei difuziuni a fost estimată cu ajutorul unei metode de calcul care permite evaluarea performanței catalizatorului cu particule de dimensiuni diferite.
Compararea datelor experimentale cu rezultatele calculelor de simulare, efectuată pentru verificarea performanțelor diferitelor reactoare de sinteză, a arătat, în general, o bună concordanță.

Cappelli, A., Collina, A. și Dente, M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **11**, nr. 2, apr. 1972, p. 184–190.

Experiențe cu un algoritm pentru identificarea și discriminarea de modele. În diferitele faze de proiectare sau dezvoltare ale unui proces chimic, se prezintă deseori problema construirii unui model matematic care să descrie cît se poate de bine, sistemul sau subsistemul întregii instalații.
În articol se prezintă un program de computer pentru identificarea de modele și programarea rațională a părții experimentale. Programul de computer conține algoritmul lui Box și Hill. El lucrează în secvențe. Astfel, dacă sînt date un număr de experiențe, el calculează parametrii modelelor și indică un număr de noi experiențe care trebuie efectuate și introduse în program. Posibilitatea de a genera blocuri de experiențe în locul unei experiențe, la interval de timp, reduce timpul de computare și permite un schimb mai eficient de informații între experimentator și analist.
Sînt date o serie de păreri cu privire la folosirea rațională a algoritmului în diferitele faze ale unei operații cum și pentru anumite probleme practice.

Donati, G. și Buzzi Ferraris, G., Ing. Chim. Ital. **8**, nr. 7–8, iul. aug. 1972, p. 183–191.

Simularea și optimizarea metanizării catalitice a oxidului de carbon într-un reactor în faze gaz/lichid. Pe cale experimentală s-a verificat că simularea digitală pe baza unui model macrocinetic pentru un reactor cu bule cu catalizator suspendat poate fi folosită pentru prezicerea înălțimii minime necesare a unui reactor industrial, ca funcție de concentrația catalizatorului și de viteza de curgere a gazului.
Ca reacție model a folosit hidrogenarea oxidului de carbon, cu un catalizator Ni/MgO, la 230—270°C și presiuni pînă la 10 atru. Reactorul era un tub cilindric vertical, de 4 m înălțime, în care se găsea catalizatorul suspendat într-un lichid inert. În mod special s-a urmărit influența constantelor vitezelor de reacție, adică activitatea catalizatorului și, implicit, la un indice de transmitere de masă constant, raportul dintre rezistența la reacție și cea la absorbție.

Hammer, H. și Langensiepen, H., W., Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 11, iun. 1972, p. 712–717.

CHIMIE ANORGANICĂ

Formarea ozonurii și a peroxidului de bariu prin reacția dintre ozon și bioxid de bariu. Prin reacția dintre bioxidul de bariu și ozon, în mediu de freon, la temperaturi cuprinse între —100 și —105°C, s-a sintetizat ozonura de bariu, conform reacției: $BaO_2 + 2O_3 \rightarrow Ba(O_3)_2 + O_2$. Ozonura de bariu este stabilă la temperaturi mai scăzute de

—70°C. La temperaturi mai ridicate, $Ba(O_3)_2$ se descompune, produsul primar al procesului fiind peroxidul de bariu, $Ba(O_2)_2$. Acest compus se mai poate forma şi prin reacţia: $BaO_2+O_3 \rightarrow Ba(O_2)_2+1/2\ O_2$, efectuată, ca şi sinteza ozonurii de bariu, în mediu de freon.

Volnov, I. I., Tokareva, S. A., Belevwki, V. N., Klimanov, V. I. şi Pilipenko, G. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 6, iun. 1972, p. 1235–1240.

Cercetarea influenţei exercitate de modificarea hidrotermală a hidroxidului de aluminiu asupra structurii oxidului de aluminiu. S-a cercetat influenţa exercitată de prelucrarea hidrotermală a hidroxidului de aluminiu la temperaturi de 100—350°C asupra structurii oxidului de aluminiu activ, obţinut prin calcinarea probelor de $Al(OH)_3$ tratate hidrotermal, timp de 6 ore, la 450°C, în atmosferă de azot. S-au obţinut probe de Al_2O_3 cu suprafeţele specifice de 351—75 m^2/g, volumul porilor de 0,42—0,54 cm^3/g şi diametrele porilor de 48—288 Å.
S-a stabilit că tratamentul hidrotermal duce la o creştere considerabilă a gradului de cristalinitate a Al_2O_3 activ.

Zelenţov, V. I. şi Certov, V. M., Ucr. Him. J., **38**, nr. 6, iun. 1972, p. 537–541.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Creşterea cristalelor de GaP pentru producerea diodelor cu luminiscenţă roşie. S-a elaborat o nouă tehnologie de creştere a monocristalelor de GaP, necesare pentru construcţia diodelor cu luminiscenţă roşie. Procedeul cuprinde următoarele etape: sinteza GaP din elemente, la temperatura de 500°C; dizolvarea compusului obţinut în galiu metalic supraîncălzit pînă la 1200°C; răcirea lentă a topiturii, la un gradient de 50 grd/h. În etapa de dizolvare, se introduce în topitură un adaos de 0,05% ZnO, pentru intensificarea luminiscenţei roşii a cristalelor de GaP.

Zîkov, A. M., Oleinikov, I. G. şi Samarukov, B. E., Neorg. Materiali, **8**, nr. 6, iun. 1972, p. 1035–1038.

Cercetarea peliculelor subţiri în sistemul In-Te. În vederea utilizării practice proprietăţilor semiconductoare pe care le prezintă aliajele din sistemul In-Te s-au cercetat peliculele fine obţinute în cazul acestui sistem, din aliajele cu un conţinut de 33—45% atomice Te. S-a stabilit că în domeniul cercetat se formează o singură fază corespunzătoare unui compus definit, In_3Te_2, la un conţinut de Te 40 I 1,2% atomice Te. S-au studiat morfologia, microstructura şi caracteristicile cristaline ale unor pelicule subţiri formate din In_3Te_2. S-a stabilit că In_3Te_2 este un compus cu proprietăţi semiconductoare, avînd o lărgime a zonei interzise de circa 0,48 eV la 18°C.

Paukşte, I. A., Vesene, T. B. şi Tolutis, V. B., Neorg. Materiali, **8**, nr. 6, iun. 1972, p. 1029–1034.

Dizolvarea germaniului în soluţii de acid clorhidric cu adausuri de clorură ferică. În legătură cu perfecţionarea procedeelor de valorificare a deşeurilor de germaniu şi reutilizarea acestora pentru producţia metalului policristalin cu caracteristici de semiconductor, s-a cercetat viteza de dizolvare a germaniului în soluţii de acid clorhidric. S-a stabilit că în prezenţa unor adausuri de $FeCl_3$ viteza de dizolvare a germaniului creşte. Rezultate optime se obţin în soluţii de HCl 7,5—8,0 N care conţin un adaos de 0,2—0,5 M FeCl.

Tesařik, B., Chem. Prům., **22(47)**, nr. 7, iul. 1972, p. 330–332.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Un nou proces sub presiune pentru fabricarea H_2SO_4. În uzina de produse chimice Ugine Kuhlmann (Franţa) procesul de fabricare a acidului sulfuric a fost îmbunătăţit. Avantajul procesului nou de fabricare sub presiune constă în modificarea curbei de echilibru SO_2/SO_3, pentru un gaz de compoziţie dată, în aşa mod încît eficienţa conversiei SO_2 să fie mărită, deci randamentul în acid crescut; totodată poluarea cu SO_2 este diminuată. Pentru proiectarea unei instalaţii industriale a fost necesară studierea cineticii de oxidare a SO_2 la SO_3, în funcţie de presiune, precum şi dezvoltarea unei tehnici pentru arderea sulfului într-o atmosferă sub presiune. Pe baza datelor adunate în timpul operaţiilor pe staţii pilot s-a construit la Lyon (Franţa) o instalaţie industrială cu o producţie de H_2SO_4, de 575 t/zi, care a intrat în funcţiune în 1972. Randamentul în SO_3 din SO_2 este 99,85% faţă de 98% uzual). Nivelul de presiune pentru proces este 5 bar abs. la ieşirea din compresorul cu aer.

Vidon, B. Chem. Process Eng. **53**, nr. 7, iul. 1972, p. 34–35.

Una din cauzele pierderilor de mercur în celulele cu catod de mercur. S-a cercetat la scară semiindustrială (5000 A) şi industrială (50 000 A) influenţa exercitată de condiţiile de efectuare a electrolizei asupra trecerii mercurului în saramură în compartimentul pentru clor. S-a stabilit că una din cauzele principale care duc la dispersarea mercurului în saramură şi la cloruarea ulterioară a acestuia pînă la clorură mercurică o constituie dispersarea mercurului în particule extrem de fine datorită pompelor de mercur. Variaţiile celorlalţi parametri ai electrolizei, ca: densitatea de curent, *p*H-ul, temperatura, concentraţia ionilor de Ca şi Mg, concentraţia clorului activ, nu influenţează în mod sensibil pierderile de mercur din saramură. Ionii de mercur din saramură se pot recupera prin precipitare cu sulfură de sodiu, obţinîndu-se un precipitat cu circa 4,5—9,9% HgS.

Dylewski, R., Kaczmarek, T. şi Zielinski, Z., Przem. Chem., **51**, nr. 6, iun. 1972, p. 378–380.

CHIMIE ORGANICĂ

Alchilarea benzenului cu ajutorul α-olefinelor C_{10} şi C_{12}. S-au efectuat cercetări asupra procesului de alchilare a benzenului cu 1-decilenă şi 1-dodecilenă, în prezenţa unui complex de $AlCl_3$. Procesul s-a condus continuu, într-o instalaţie de laborator (1-dodecilenă), la temperatură de 70°C. S-a stabilit că în condiţiile arătate, la raporturi molare benzen/1-decilenă şi benzen/1-dodecilenă de 20/1, reacţia de alchilare decurge rapid, atingînd în decurs de cîteva secunde randamente de peste 90%. Se propune o schemă care descrie cinetica procesului de alchilare.

Skrzypek, Y. şi Gasztych, D., Przem., Chem., **51**, nr. 6, iun. 1972, p. 359–362.

Hidrogenarea difenilbenzenului (terfenilului). Un amestec format din trei izomeri ai difenilbenzenului (rezultaţi ca produse secundare în procesul de dehidrocondensare a benzenului pentru obţinerea difenilului) a fost utilizat drept materie primă pentru sinteza difenilbenzenului. Amestecul de izomeri, rezultat prin distilarea de reziduuri cu puncte de fierbere ridicate, a fost supus unui proces de hidrogenare la temperaturi de 200—240°C şi la presiuni de 40—150 atm., în prezenţă de catalizatori pe bază de nichel. S-au realizat randamente de hidrogenare pînă la 70%. Difenilbenzenul obţinut poate fi utilizat în diferite scopuri tehnologice, în special pentru sinteza unor materiale plastice.

Hyska, K. şi Pecen, V., Chem. Prům., **22(47)**, nr. 6, iun. 1972, p. 283–286.

Carbonilarea olefinelor cu oxid de carbon în prezenţa monohidratului trifluorurii de bor. Monohidratul trifluorurii de bor este un catalizator de perspectivă pentru carbonilarea olefinelor.
În lucrare se prezintă rezultatele studierii influenţei raportului molar $BF_3 \cdot H_2O$/olefină (0,5—4,6), temperaturii (20—100°C) şi presiunii (27,5—120 atm) la carbonilarea 1-hexenei, precum şi influenţa masei moleculare a α-olefinelor (1-hexenă, 1-heptenă, 1-loctenă, 1-decenă etc.) asupra randamentului (33—85%) şi compoziţiei acizilor obţinuţi. Se dau condiţiile şi rezultatele carbonilării unor fracţiuni tehnice de α-olefine (C_5-C_7, C_8-C_{10}, $C_{10}-C_{14}$, $C_{14}-C_{17}$) la 100 atm şi raport molar $BF_3 \cdot H_2O$/olefină = 1—1,5.
S-a constatat că mărirea temperaturii de la 20°C la 100°C şi scăderea presiunii oxidului de carbon de la 120 atm la 27,5 atm au ca efect creşterea constantei acizilor terţiari în produsele de reacţie, scăzînd concentraţia în acizi secundari. Carbonilarea α-olefinelor C_5-C_{16} la 20°C şi presiune de oxid de carbon de 85 atm duce la formare cu randamente maxime a acizilor carbonici din olefine C_7-C_{10}.

Guşin, P. P., Lebedey, E. V. şi Pivoyarova, T. E., Nefthimia, **12**, nr. 3, mai–iun. 1972, p. 383–389.

Studierea reacţiei de condensare a aldehidelor cu formare de esteri. Esterii sînt folosiţi pe scară largă ca dizolvanţi pentru nitroceluloză, celuloid, polimeri-

zate şi policondensate de diferite tipuri, unele sorturi de cauciuc etc. În lucrare se studiază condensarea aldehidei izobutirice cu formare de izobutirat de izobutil în scopul obţinerii unei selectivităţi ridicate şi stabilirii condiţiilor optime de reacţie.
Se cercetează influenţa conţinutului de apă şi a concentraţiei catalizatorului (izobutilat de aluminiu) asupra constantei de viteză a reacţiei, influenţa cantităţii de acid izobutiric asupra gradului de transformare a aldehidei izobutirice, dependenţa constantei de viteză a reacţiei de temperatură.
S-a stabilit că în intervalul de temperatură 5—25°C reacţia are loc cu o selectivitate de 97—99%, şi că reacţia este de ordinul întîi raportat la aldehidă şi catalizator.
Introducerea de apă şi acid izobutiric micşorează viteza de reacţie ca urmare a descompunerii parţiale a catalizatorului.
Uscarea catalizatorului cu zeolit NaA permite păstrarea catalizatorului, care, după îndepărtarea esterului, poate fi refolosit de mai multe ori în proces.

Gavrilova, V. M., Rudkovskii, D. M. şi Trifel, A. G., J. Prikl. Him., **45**, nr. 6, iun. 1972, p. 1320—1324.

Solubilitatea acidului tereftalic şi a esterului dimetilic a acidului tereftalic în unii alcooli. Unul dintre procedeele de purificare a acidului tereftalic se bazează pe esterificarea acestuia cu alcoolii alifatici superiori, urmată de reesterificare cu alcool metilic pînă la tereftalat de metil. În decursul procesului de purificare, atît acidul tereftalic, cît şi esterul dimetilic al acestuia, apar frecvent în amestecuri alcoolice. Studiul solubilităţii celor doi compuşi în metanol, 1-octanol şi 1-decanol a arătat că solubilitatea acidului tereftalic scade, iar a esterului dimetilic a acidului tereftalic creşte proporţional cu lungimea catenei alifatice a alcoolului (sau cu scăderea polarităţii solventului).

Jackowski, A. şi Trabczynski, W., Przem. Chem., **51**, nr. 6, iun. 1972, p. 365—367.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Sinteza acrilatului de butil. Se propune, pe baza rezultatelor experimentale obţinute în pilot, un procedeu continuu de sinteză a acrilatului de butil din acrilonitril, incluzînd următoarele faze: obţinerea sulfatului acrilamidei (la 100—110°C, raport molar acrilonitril: H_2SO_4 = = 1 : (1—13), hidroliza sulfatului acrilamidei la acid acrilic (cu randament de 80%), esterificarea soluţiei apoase de acid acrilic (stabilizat cu hidrochinonă) cu alcool *n*-butilic, la 110—140°C, în prezenţa H_2SO_4 folosit drept catalizator (cu randament de 90—95%), în final, separarea acrilatului de butil pur prin rectificare pe o coloană cu 8—10 talere, la o presiune de 60 torr.
Se prezintă schema de principiu a instalaţiei pentru obţinerea acrilatului de butil şi se dau compoziţiile produsului brut, spălat şi rectificat, ultimul avînd o concentraţie de 99,80%, cu 0,04% acid acrilic, 0,10% apă, iar butanolul absent.

Seniuşeva, A. N., Alecsandrova, Z. I., Slepţova, O. M. şi Ciugunova, G. A., Him. Promişl., nr. 6, iun. 1972, p. 421—422.

Toluen pentru benzen şi xilen. Disproporţionarea la temperatură scăzută, în fază lichidă, cum şi izomerizarea la temperatură scăzută cu catalizator zeolitic sînt procese care reprezintă căi de utilizare a toluenului şi de obţinere a *p*- şi *o*-xilenului.
Disproporţionarea la temperatură scăzută a toluenului în fază lichidă, la 500—600°P, cu strat fix de catalizator zeolitic, conduce la benzen şi xileni, cum şi la aromatice cu trei sau mai multe grupe metil; nearomatice se formează numai în cantităţi de ordinul p.p.m. Nu rezultă etilbenzen. Procesul constă în: disproporţionarea toluenului; distilarea pentru îndepărtarea benzenului, toluenului nereacţionat şi xilenilor; regenerarea catalizatorului.
La izomerizarea la temperatură scăzută, din amestecul de aromatice C_8^+ se recuperează etilbenzenul, *o*- şi *p*-xilenul şi apoi toluenul care a fost folosit ca diluant la izomerizarea catalitică la un echilibru de *p*-xilen. Domeniul de temperatură este 400—500°C. Rezultă numai mici cantităţi de benzen, toluen şi aromatice C_9^+.
Ambele procese pot fi combinate. Se dă o descriere a procesului global.

Grandio, P., Schneider, F. H. Schwarz, A. B. şi Wise, J. J, Hydrocarbon Processing, **51**, nr. 8, aug. 1972, p. 85—86.

PETROCHIMIE

CDT/CD din fracţii C_4. Ciclododecatriena (CDT)—ciclododecanul (CD) este cea mai bună materie primă pentru o nouă poliamidă — nylon 12. Din 1964, în Japonia s-a dezvoltat un proces CDT — CD direct din fracţia C_4, pe baza căruia a funcţionat o instalaţie-pilot timp de un an. Acum este în curs de proiectare o instalaţie industrială.
Ca materie primă se foloseşte direct fracţia C_4 cu cel puţin 35% greut. butadienă. Prin ciclotrimerizarea 1,3-butadienei rezultă CDT, care — prin hidrogenare — trece în CD. Reacţiile sînt catalitice.
Se discută chimia reacţiilor şi se descriu procesul şi instalaţia.

Morikawa, H., Sagara, M. şi Kakemoto, G., Hydrocarbon Processing, **51**, nr. 8, aug. 1972, p. 102—104.

Despre mecanismul de oxidare a butenelor pe catalizator de vanadiu-fosfor. Lucrarea este destinată studierii reacţiei de oxidare catalitică în fază gazoasă a hidrocarburilor C_4 la anhidridă maleică în scopul stabilirii mecanismului acestei reacţii.
Se dau: compoziţia compuşilor carbonilici (acetaldehidă, furan, acroleină, butiraldehidă, metiletilcetonă, metilvinilcetonă, crotonaldehidă) obţinuţi la oxidarea butenelor (1-butenă, *cis*-2-butenă şi *trans*-2-butenă) la 450°C, constantele de viteză de formare şi descompunere a produselor principale, valoarea limită a vitezei de formare a anhidridei maleice şi vitezele corespunzătoare de descompunere a substsanţelor care se oxidează.
S-a stabilit că anhidrida maleică se formează din *n*-butene prin intermediul butadienei şi furanului. Posibilitatea formării anhidridei maleice din 2-butenă prin intermediul crotonaldehidei este exclusă.
Starea suprafeţei catalizatorului are o influenţă majoră asupra raportului dintre produsele de reacţie.
Mărirea gradului de reducere al catalizatorului duce la formarea unor produse mai puţin oxidate.

Oştrovşko, V. I., Kernos, I. D. şi Ioffe, T. I., Neftehimia, **12**, nr. 3, mai — iun., 1972, p. 362—369.

LACURI ŞI VOPSELE

Examinarea şi interpretarea proceselor de degradare micromorfologică a filmelor cu pigmenţi de bioxid de titan în timpul expunerii lor la intemperii. A fost studiată, cu ajutorul microscopiei electronice, degradarea liantului în zona de separare pigment/liant, în cazul unor vopsele cu bioxid de titan expuse la intemperii. Incluzînd o descriere cunoscută pentru procesul fizico-chimic care are loc, s-a stabilit o reprezentare modelară a mecanismului micromorfologic de degradare. Se consideră că particulele de bioxid de titan nu se găsesc complet libere la suprafaţa filmului, ci aderă destul de tare de film, prin intermediul unui aşa numit „soclu de film".
Reprezentările deduse permit o interpretare a fenomenelor care se produc la diferite filme expuse la intemperii, fenomene care pînă în prezent nu au fost lămurite încă în mod mulţumitor (de exemplu, aderenţa pigmentului la filme expuse la intemperii, degradarea încetinită a liantului la vopsele cu conţinut ridicat de pigment etc.).

Kampf, G., Papenroth, W. şi Holm, R., Farbe Lack, **78**, nr. 7, iul. 1972, p. 606—618.

CHIMIE ANALITICĂ

Metodă cromatografică de gaz pentru analiza seriilor omoloage de mercaptani, sulfuri şi disulfuri. Specificitatea redusă a grupelor funcţionale din compuşii organici cu sulf ridică o serie de dificultăţi la separarea prin cromatografie de gaz a amestecurilor acestor substanţe.
În lucrare se face o apreciere termodinamică a selectivităţii a 11 faze staţionare (Apiezon M, Silicon DS-200, dinonilftalat, tricrezilfosfat, Triton H-305 etc.) pentru separarea mercaptanilor (etil-, *n*-propil-, *n*-butil-, izoamil- etc.), sulfurilor (dimetil-, dietil-, diizopropil, di-*terţ*-butil etc.), disulfurilor (dimetil-, dietil-, di-*terţ*-amil- etc.) şi a unor substanţe ciclice cu sulf (tiofan, tiofen, 3,5-triemetil-1,2,4-tri-tiolan).
Se dau valorilor indicilor de retenţie a acestor substanţe la 60 şi 130°C şi ecuaţiile care arată dependenţa indicilor de retenţie de numărul atomilor de carbon din moleculă şi temperatura de fierbere a compuşilor.

Pe baza valorilor diferenței energiei libere de amestecare se propune un sistem de coloane conținînd Apiezon — M, polietilenglicol 1000 și 20 000 și Triton H-305, precum și temperaturile optime de 60 și 130°C pentru separarea amestecului de substanțe.

Golovnia, R. V. și Arseniev, I. N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Himi., nr. 6, iun. 1972, p. 1402—1404.

Oxidarea în fază lichidă a fenolului, metanolului și formaldehidei utilizabilă la purificarea apelor reziduale. Fenolul, metanolul și formaldehida sînt cei mai răspîndiți agenți de impurificare a apelor reziduale de la fabricarea unor materiale plastice. Metodele de epurare folosite (clorurare, ozonizare, oxidare cu oxigen atmosferic în prezență de catalizator, oxidare biochimică) neasigurînd o epurare eficientă, se studiază oxidarea în fază lichidă a fenolului, metanolului și formaldehidei cu oxigen atmosferic. Experimentările s-au efectuat într-o instalație de laborator la 40 atm și 200°C.

Au fost folosite ape conținînd atît cele trei componente separat, cît și amestecul lor. Concentrația fenolului în apele supuse purificării a fost de 25 000 mg/l, a metanolului 50 000 mg/l, și a formaldehidei 80 000 mg/l.

Se dau curbele cinetice (conținut chimic de oxigen- mg O_2/l funcție de timp) ale oxidării apelor fenolice, metanolice, formaldehidice, fenol-formaldehidice, fenol-metanolice și fenol-metanol-formaldehidice.

Gradul de oxidare a acestor ape a fost de 76,8—94,7%.

Stepaniak, I. S., Vinokur, I. A. și Padarian, G. M., Him. Promîșl., nr. 6, iun. 1972, p. 430—431.

DIVERSE

Studiul procesului de grafitizare al carbonului amorf. S-a cercetat procesul de grafitizare a unor pelicule foarte subțiri (de ordinul a 10^{-5} cm) de carbon amorf, depuse prin pulverizare în vid pe un suport din plasă de capron. Grafitizarea s-a efectuat prin încălzirea peliculelor de carbon pînă la 1 000°C cu ajutorul unor impulsuri luminoase cu durata de 300—500 microsecunde. Sub efectul unor impulsuri luminoase intense, după cîteva iradieri, în rețeaua carbonului apare o orientare cristalină, care se dezvoltă în continuare pînă la desăvîrșirea orientării și transformarea carbonului amorf în grafit.

Zaharov, V. P. și Zaliva, V. I., Neorg. Materiali, **8**, nr. 6, iun. 1972, p. 999—1004.

Principiile fundamentale și aplicațiile unei silice obținute prin hidroliză în flacără. Aerosil pentru paste de dinți. După o introducere cu privire la compoziția pastelor de dinți convenționale (lianți, apă, agenți de umectare, conservanți, agenți de îndulcire, substanțe cu acțiune de curățire, uleiuri aromate, agenți de spumare, substanțe active), autorul descrie folosirea suplimentară a aerosilului. Acesta este un bioxid de siliciu coagulat, foarte pur, obținut pe cale de sinteză prin hidroliza tetraclorurii de siliciu în flacără de gaz detonant. Sînt discutate proprietățile lui fizice, în special tixotropia, în corelație cu aplicabilitatea lui la fabricarea pastelor de dinți. În continuare este prezentat modul de acțiune al Aerosilului în paste de dinți: ca liant auxiliar, agent de reglare a consistenței etc. Folosirea Aerosilului permite o reducere a cantității de substanță de curățire și micșorarea coroziunii tuburilor de aluminiu nelăcuite folosite pentru paste de dinți cu cretă. (La paste de dinți cu fosfat, pentru combaterea coroziunii se adaugă Al_2O_3, modificația γ, obținut după procedeul Aerosil, iar pentru paste de dinți cu fluor se recomandă folosirea de tuburi de aluminiu lăcuite.) Foarte pe larg este discutată reglarea abrazivității prin adaos de Aerosil. În final se dau unele indicații pentru fabricarea pastelor de dinți cu Aerosil și pentru cercetarea stabilității acestora.

Kirchgässner, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **98**, nr. 12, iun. 1972, p. 383—392.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere: Calea Plevnei nr. 139, cont 640.301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Index 4 4304

Ministerul Industriei Chimice

BUCUREȘTI—ROMÂNIA

LIVREAZĂ LA EXPORT

- uzine chimice și petrochimice, instalații tehnologice complete în domeniul petrochimiei, chimiei organice și anorganice, îngrășămintelor, medicamentelor, coloranților, fibrelor sintetice, maselor plastice etc. ;
- rafinării complete și instalații pentru prelucrarea țițeiului ;
- instalații auxiliare pentru uzine chimice, petrochimice și rafinării de petrol ;
- licențe, invenții, know-how și asistență tehnică în domeniul industriei chimice, petrochimice și al prelucrării țițeiului.

OFERĂ O GAMĂ LARGĂ DE SERVICII ÎN DOMENIUL INDUSTRIEI CHIMICE, PETROCHIMIEI ȘI PRELUCRĂRII ȚIȚEIULUI

- studii tehnologice, studii tehnico-economice și de fezabilitate elaborate de institute de cercetări și proiectări specializate ;
- cercetări și studii asupra materiilor prime aflate la dispoziția clientului, precum și asupra produselor chimice și petroliere, efectuate în laboratoare și instalații pilot în vederea valorificării optime a acestora și a obținerii parametrilor pentru proiectarea instalațiilor industriale respective ;
- engineering de bază și de detaliu pentru instalații de prelucrare, precum și pentru instalațiile auxiliare aferente ;
- selecționarea celor mai moderne procese bazate atît pe licențe și know-how propriu, cît și pe licențe ale celor mai renumite companii de engineering străine ;
- extinderea și modernizarea instalațiilor existente ;
- studii de sistematizare, modernizare și optimizare ;
- asistență tehnică la construcția, montajul și punerea în funcțiune a instalațiilor ;
- instruirea și specializarea personalului tehnic și operativ al clientului în instalațiile livrate sau în instalații similare din România.

PETROM

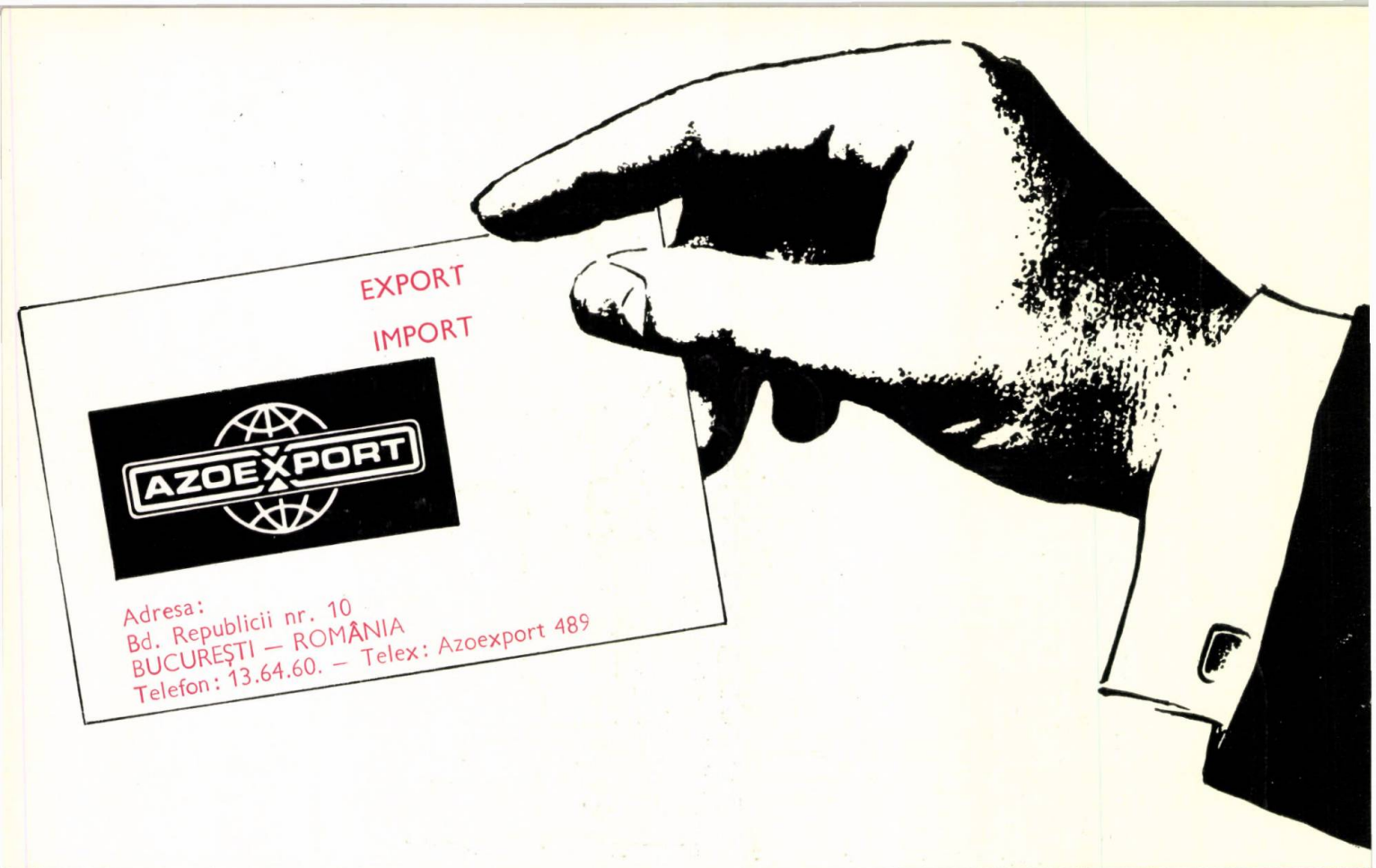
INTREPRINDERE de STAT
pentru
COMERT EXTERIOR

PETROM

cooperează pe baze reciproc avantajoase cu parteneri externi pentru realizarea unor obiective din domeniul său de activitate

PETROM * BUCURESTI - ROMANIA * PETROM

. N. Bălcescu nr. 22 ● Telefon: 15.69.64 — 14.42.91 ● Telex: 011374 — CAMROM — PETROM ● Telegrame: PETROM — BUCUREȘTI — ROMÂNIA



AZOEXPORT Exportă toată gama îngrăşămintelor cu azot utilizate în prezent în agricultură.

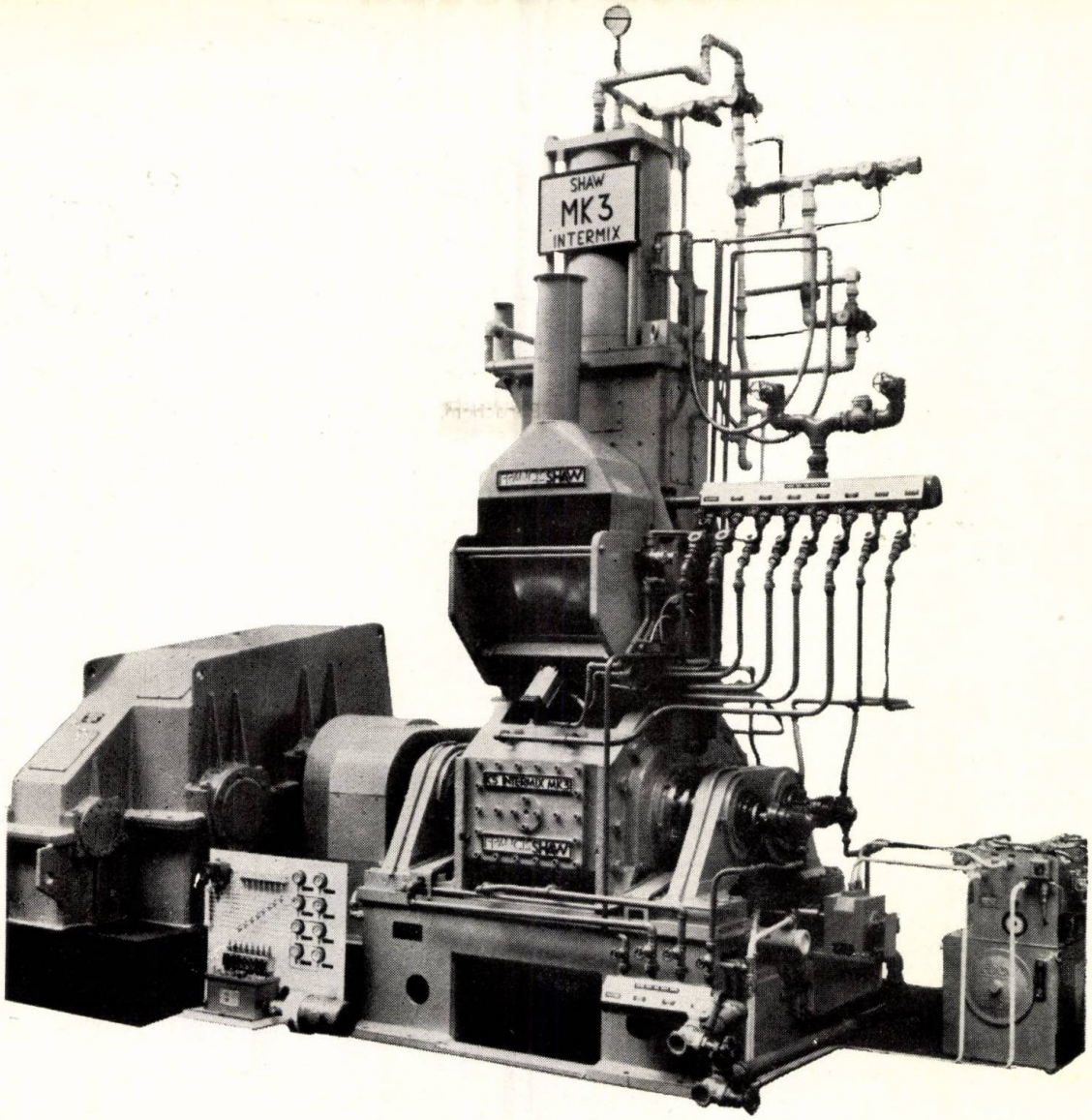
AZOEXPORT Exportă tipuri variate şi moderne de îngrăşăminte şi amendamente pentru soluri acide şi alcaline (superfosfat, nitrocalcar, complexe etc.)

AZOEXPORT Exportă solvenți de înaltă puritate, materiale de presare

AZOEXPORT Exportă auxiliari pentru industria chimică de sinteză şi pentru industria de explozivi industriali.

AZOEXPORT Vă oferă la cerere detalii şi documentații tehnice.

AZOEXPORT



Cel mai nou în seria de malaxoare capsulate de renume mondial INTERMIX MARK 3

Extinsele și modernele laboratoare ale firmei Francis Shaw oferă un nou și perfecționat malaxor capsulat Intermix-Mark 3. Apreciată în toată lumea, moderna concepție de rotor cu contracuplare, conferă utilajului remarcabilul său efect de malaxare. Una din caracteristicile cele mai importante rezidă în eficientul sistem de control al temperaturii, care permite funcționarea la viteze mari, presiuni mari și productivități mari. Suprafețele de lucru, în contact cu masa, sînt cu mult mai mari decît la alte mașini cu aceiași capacitate în șarjă. Toate suprafețele de lucru, ca și pereții laterali, sînt prevăzute cu răcire. Capacitatea utilajului poate varia între 3,0 și 550 l în funcție de mașină.

Gurile de alimentare și de descărcare sînt mai mari decît cele uzuale la mașinile de capacitate similară. Clapeta de evacuare este prevăzută cu o articulație flexibilă, pentru care a fost elaborat un sistem de autocentrare, care asigură o etanșare perfectă. Întreținerea malaxorului Intermix-Mark 3 este mai simplă decît la tipurile furnizate pînă acum. Elementele constructive pot fi demontate și înlocuite cu ușurință, iar piesele de schimb, plăcile de uzură și paletele, placate cu aliaj dur sînt standardizate. Sînt prevăzute dispozitive de siguranță, care îndeplinesc cerințele de bază ale tehnicii securității.

La cerere, firma oferă documentație completă.

Specialiști în tehnologia de prelucrare a cauciucului și a materialelor plastice

UTILAJE INDIVIDUALE, INSTALAȚII COMPLETE ȘI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA CAUCIUCULUI ȘI A MATERIALELOR PLASTICE

Îndelungata experiență în proiectarea și fabricarea instalațiilor pentru industria cauciucului și a materialelor plastice ne permite să asigurăm proiectarea și execuția unor instalații complete, inclusiv montajul și punerea lor în funcțiune.
Serviciile firmei Francis Shaw vă stau la dispoziție în orice punct al globului.

FRANCIS SHAW FRANCISSHAW

Oficiul de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester; Tel. 061—2231313 (15 linii)
Telex 667057
Birouri în Londra, Birmingham, Canada
Agenții și reprezentanțe în toate țările lumii

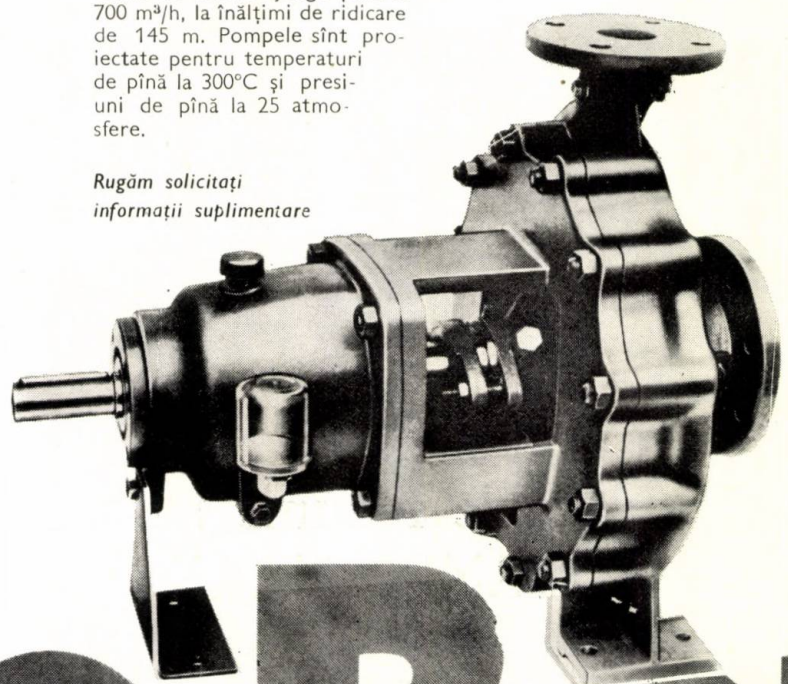
PUBLICOM

Destinate piețelor cu
SISTEM METRIC !

Pompe La Bour Eurochem conform DIN 24256

Prin noua serie de pompe Eurochem, British La Bour vine în întîmpinarea cererii din ce în ce mai mari a uzinelor chimice europene.
Pompa Eurochem este o pompă de aspirație cu o singură treaptă, realizată integral în sistem metric, care poate fi livrată atît cu rotor deschis, cît și cu rotor închis. Soluția constructivă, adoptată pentru carcasa spirală, permite înlocuirea tuturor organelor de lucru, fără a deranja legăturile la conducte. Caracteristica primordială a pompelor Eurochem este rezistența lor deosebită la agenții chimici, oferindu-se o gamă extinsă de materiale de construcție. Gama de debite ajunge pînă la 700 m^3/h, la înălțimi de ridicare de 145 m. Pompele sînt proiectate pentru temperaturi de pînă la 300°C și presiuni de pînă la 25 atmosfere.

Rugăm solicitați informații suplimentare



La Bour PUMPS

British LaBour Pump Company Limited Denington Estate, Wellingborough, Northants, NN8 2QL England.
Tel: Wellingborough 5080 Telex: 31428 Cables: LaBOUPUMP WBORO

P4240

PUBLICOM

BULEX

EXPORTĂM

Cauciuc sintetic Bulex și Bulex M–27 cu destinație multilaterală care se utilizează pe scară largă în industria cauciucurilor auto, în industria produselor de cauciuc, industria de încălțăminte, a cablurilor electrice, a benzilor de transportor a tuburilor, precum și în alte ramuri industriale.

Pentru informații detaliate și stabilirea termenelor de livrare, rugăm să vă adresați:

CHIMIMPORT

BULGARIA

Sofia, str. Ștefan Caradji 2
Telefon –88–38–11/15

Telegrame – Himimport
Telex – 22521, 22522

PUBLICOM

COSTACURTA

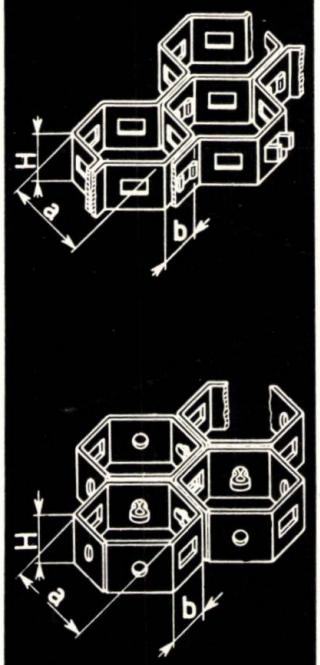
PENTRU
INDUSTRIA PETROLULUI
ŞI
INDUSTRIA PETROCHIMICĂ

VICO - Tex ®

(Separatoare de ceaţă/separatoare de picături)

Preîntîmpină antrenarea lichidelor în toate procesele gaz-lichid.

Materiale: Oţel antiacid 410, 430, Oţel antiacid 304, 321, 347 Nichel, Metal-monel® Inconel,® Incoloy® 625 şi 825, Carpenter® 20, Titan pur, Hastelloy® B şi C, Teflon FEP® monofilamentar Polietilenă monofilamentară, Polipropilenă monofilamentară, Saran® monofilamentar, Oţel antiacid şi fibră de sticlă, Oţel antiacid şi polipropilenă multifilamentară.



VICO - Still ®

(celule hexagonale)

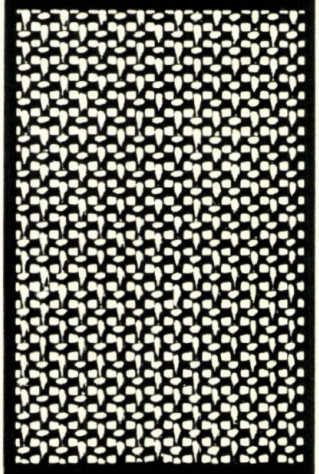
Fixează şi armează căptuşelile de injecţie sau căptuşelile de turnare monolitice.

*

INDUSTRIA
METALURGICĂ

VIRGILIO COSTACURTA
S.A.S.

20161 MILANO (Italy)
Via Grazioli, 30
Tel. 6455741 (4 lines)
Telex 33305 VICO MILANO



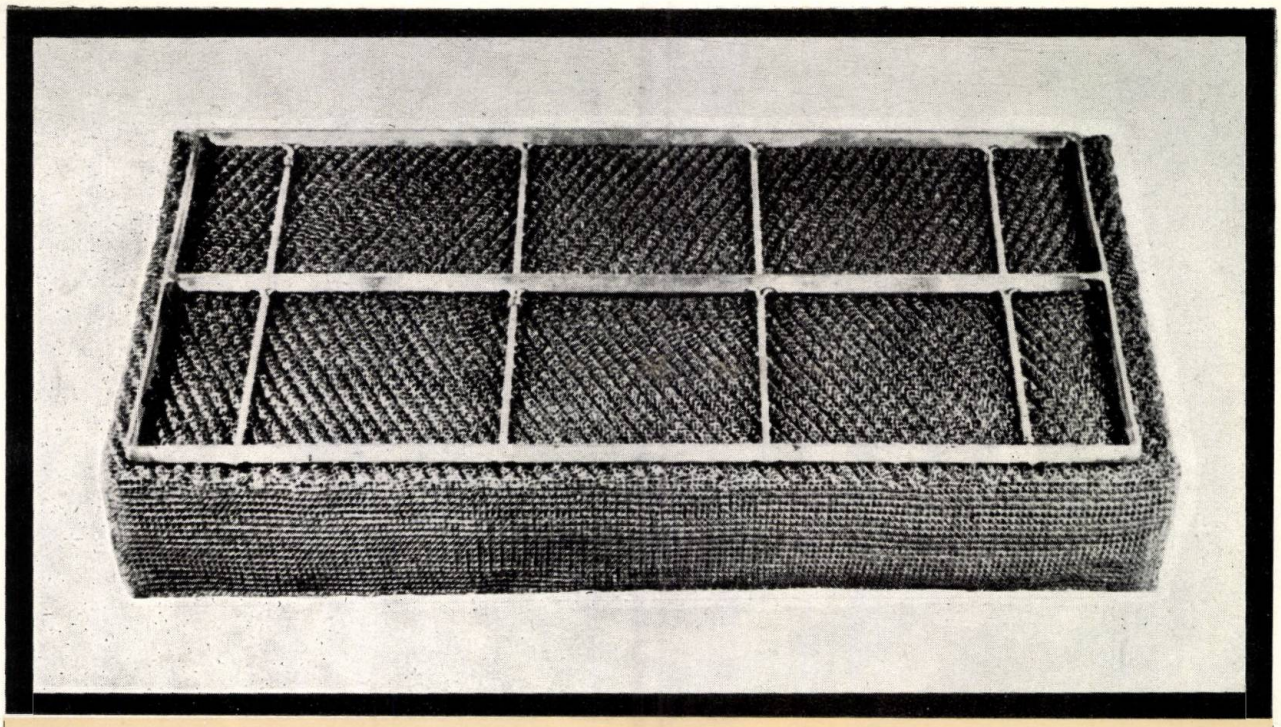
ŢESĂTURI METALICE

Ţesături metalice şi repere din împletituri de sîrmă pentru industrie

VICO - Rel ®

PLASE METALICE
SUDATE ELECTRIC

PUBLICOM



Aliajul MONEL 400
învinge problemele de coroziune din instalațiile de desalinizare

Asemănător cu cele mai multe instalații de desalinizare instalația de la Terneuzen, Olanda, se bazează pe principiul distilării cu detentă. Apa preîncălzită, bogată în sare, este adusă la fierbere într-o cameră de joasă presiune, condensatul fiind apoi răcit și colectat. Inevitabil, anumite elemente ale instalației întîlnesc în acest proces condiții grele de coroziune.

Pentru a face față acestora, se folosește în punctele cu viteză maximă de coroziune aliajul MONEL 400.

Un exemplu de utilizare a acestui aliaj sînt separatoarele de ceață care trebuie să reziste la fisurare prin coroziune de tensiune, la atacul picăturilor saline și să preîntîmpine coroziunea în puncte și fisuri generată de clorurile de sodiu, calciu și magneziu prezente.

Tijele vanelor-fluture și axele rotoarelor pompelor sînt puternic solicitate de viteza mare a apei de mare, care se manifestă prin eroziune și coroziune în cazul altor materiale, mai puțin eficiente decît aliajul MONEL 400.

Alte elemente sensibile, cum sînt piulițele și buloanele de prindere a carcaselor camerelor de distilare și a utilajelor de captare a distilatului, se confecționează, de asemenea, din aliaj MONEL 400.

Acest aliaj de nichel-cupru, cu un conținut de aproximativ 65% nichel, își păstrează bunele proprietăți mecanice pînă la 500°C. El rezistă la atacul multor acizi organici și anorganici, multor baze și săruri și, în consecință, se folosește pe scară largă în construcția de utilaje chimice, petrochimice și petroliere.

Acolo unde se cere o mare siguranță în exploatare, constructorii de utilaje preferă aliajul MONEL 400 — un aliaj din vasta gamă dezvoltată și fabricată de firma HENRY WIGGIN & COMPANY LIMITED, care vă stă cu plăcere la dispoziție cu informații complete, în limbile engleză, germană sau franceză, asupra aliajelor de nichel WIGGIN.

Rugăm a expedia prin poștă cuponul de mai jos sau, dacă preferați, să ne scrieți pe adresa indicată mai jos.

Rog a mi se pune la dispoziție informații suplimentare asupra *aliajului MONEL 400*

(Rugăm a completa cu majuscule)

Numele: .....

Profesia: .....

Numele întreprinderii: .....

Adresa: .....

Ne mai interesează și aliajele pentru: tratamente termice rezistențe, electrice

(Rugăm a sublinia R/CR/4)

WIGGIN și MONEL
reprezintă mărcile comerciale

PUBLICOM

Mase de contact din vanadiu din Bitterfeld

Masele de contact din vanadiu, produse de noi, sînt catalizatori cu activitate mărită pentru oxidarea SO_2.
Acestea sînt contacte cu un grad mărit de sulfatizare care asigură o dare rapidă în funcțiune a instalațiilor de acid sulfuric, respective.

Tipuri speciale din oferta noastră:

Masă de contact din vanadiu—WN F

corespunzătoare celor mai mari exigențe.
Punct autotermal: 400 — 435°C

Masă de contact din vanadiu — SZN F

este o masă specială de aprindere cu activitate mărită, aplicabilă îndeosebi la intervale de temperaturi joase.
Punct autotermal: 395 — 425°C

Masă de contact din vanadiu — G

utilizabilă în toate etajele.
Acest catalizator poate fi întrebuințat în intervalul de temperatură de la 400 la 600°C.
Avantajele maselor noastre de contact din vanadiu prezintă următoarele avantaje:

- au un înalt grad de conversie
- și o durată mărită de serviciu

Informații în legătură cu exportul:

CHIMIE-EXPORT-IMPORT

RDG — 1055, Berlin, Storkower, Str. 133
Telex 011 2171 ahbc

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

BITTERFELD

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM

UGILOR

O marcă cu renume mondial

Pentru a primi gratuit o documentație, bifați produsul sau produsele din gama care vă interesează:

- ACRILONITRIL
- ACID CIANHIDRIC
- ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- METACRILAT DE METIL
- METACRILAT DE ETIL
- METACRILAT DE BUTIL
- METACRILAT DE IZOBUTIL
- METACRILAT DE HEXIL
- METACRILAT DE HEPTIL
- METACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- METACRILAT DE LAURIL
- METACRILAT DE STEARIL
- METACRILAT DE DIMETIL-AMINOETIL
- MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ACID METACRILIC
- ACRILAT DE METIL
- ACRILAT DE ETIL
- ACRILAT DE BUTIL
- ACRILAT DE IZOBUTIL
- ACRILAT DE HEXIL
- ACRILAT DE HEPTIL
- ACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ACRILAT DE DIIZOOCTIL
- ACID ACRILIC
- ACRILAMIDĂ
- ACETONITRIL

BON DE DECUPAT

Nume..... Instituție.....

Adresă .....

Trimiteți acest bon completat la Direction Commerciale UGILOR, 5, rue du Général Foy, Paris 8, — FRANCE — tel. 292.31.00

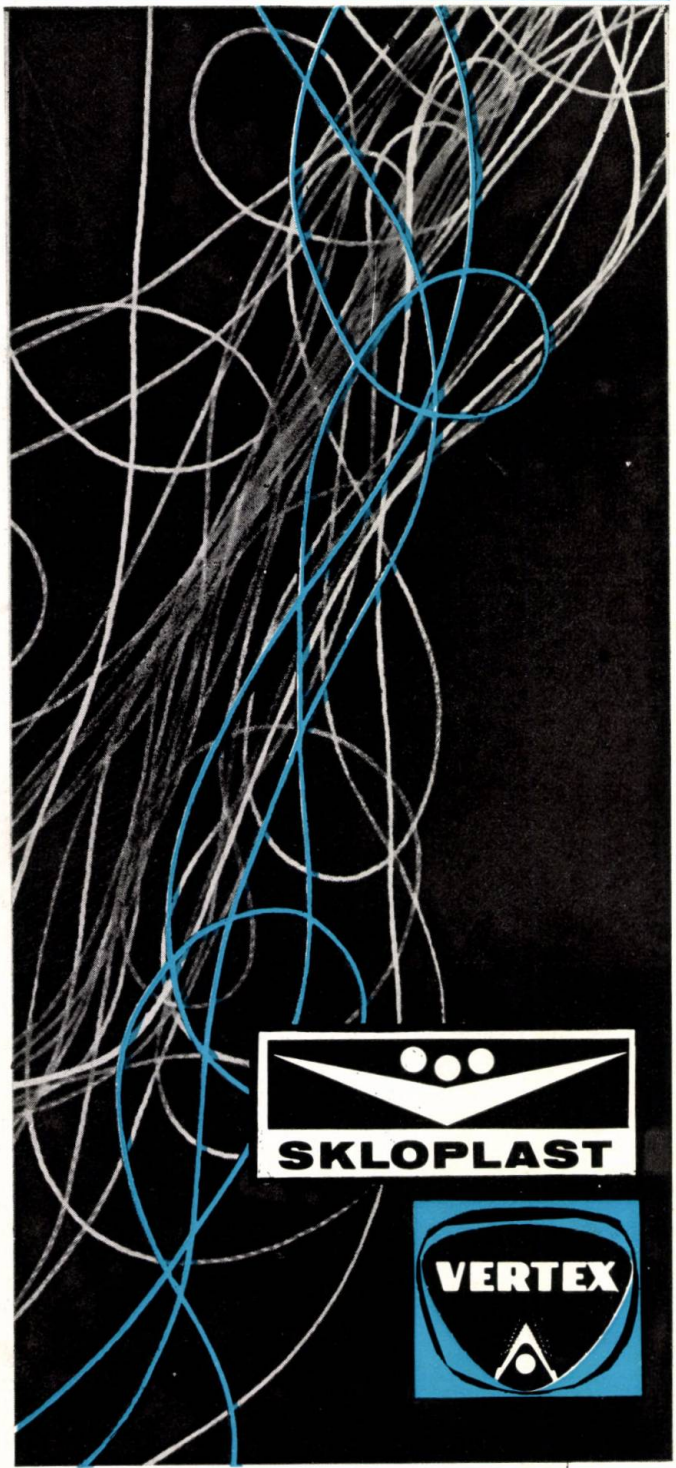
PUBLICOM

Bazîndu-se pe calitate, varietate mare a produselor,
UGILOR exportă cu regularitate în peste 30 de țări
UGILOR este prezent în cinci continente
UGILOR produce în prezent 200 000 t/an monomeri acrilici
UGILOR, o societate franceză care trece frontierele

LISTA REPREZENTANȚELOR ÎN STRĂINĂTATE 1972

CARST & WALKER PTY LTD. — Africa de Sud — 37 Von Brandis Street Johannesburg
BRENNTAG GmbH — Republica Federală a Germaniei — Reichspräsidentenstrasse 21/25 433 Mulheim/Ruhr
FRANCOLOR — Argentina — Libertad 1325 BUENOS AIRES
BROWN & DUREAU Ltd. — Australia — Kavanagh & Ireland Streets SOUTH MELBOURNE, 3205 Vic. 38—44 Mountain Street SYDNEY, 2000 N.S.W.
DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT — Austria — Am Neumarkt 10 — Postfach 30. 1037 WIEN
ETS V. MARCOUX — Belgia — 4/10, rue du Dobbelenberg 1130 BRUXELLES
SCANBRAS INDUSTRIAL e COMERCIAL S.A. — Brazilia — Rue Marquês de Itú, 70—10 Sao—Paulo
KEMITURA A/S — Danemarca — Römersgade 3 COPENHAGUE K
UGIMICA S.A. — Spania — Torre de Madrid Princesa, 1 — Planta 10 nr. 11 MADRID 8
KINGSLEY & KEITH (CHEMICALS) Ltd. — Anglia — Suffolk House George Street CROYDON, CR 9 3 QL
MANFRED GOTTESMANN — Israel — 22, Lilienblum Street TEL — AVIV
UGINE KUHLMANN CHIMICA/CAFFARO — ITALIA — Via Privata Vasto nr 1 — MILAN 20 121
CIA. FRANCOLOR MEXICANA — MEXIC — Calle San Andres Atoto 100 — Naucalpan de Juarez — Edo de Mexico — MEXICO
BROWN & DUREAU Ltd. — Noua Zeelandă — 14 Heather Street Parnell AUCKLAND 1
NEFRAN-CHEMIE N.V. — Olanda — NIJENBURG 75 Buitenveldert AMSTERDAM
A.F. GOUVELA Lda — Portugalia — Avenida Infante Santo 52—10 LISBONNE
AKTIEBOLAGET TREBEC — Suedia — Floragatan 2 S 102 45 STOCKHOLM 5
SUGRO S.A. — Elveția — Sevogelstrasse 21 BALE
PABALK TICARET LIMITED SIRKETI — Turcia — Meşrutiyet Caddesi No. 99/1 Tarhan Han ISTANBUL
UGINE KUHLMANN OF AMERICA INC. — SUA — 745 Fifth Avenue NEW YORK, N.Y. 10 022
MARCEL LEVECQ — Iugoslavia — 18, rue Volney — Paris 2e FRANCE
E.G. RIGASEPE — GRECE — 32 Marni Street — ATHENES 102
OY SOKEMIA AB — FINLANDE — Mannerheimintie 9A HELSINKI 10

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ ●
UN MATERIAL AL PREZENTULUI
ȘI VIITORULUI



Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice:
— semitort de sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase de sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase de sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă — benzi de mătase din sticlă.

PRODUCĂTOR: VERTEX LITOMYŠL, SKLOPLAST, TRNAVA, CEHOSLOVACIA,
EXPORTATOR: GLASSEXPORT A.G.LIBEREC — CEHOSLOVACIA

ABONAȚI-VĂ

PENTRU

ANUL

1973

LA

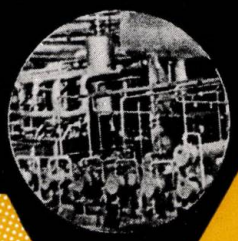
REVISTA DE CHIMIE

LEI 160 (apariție lunară)

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE, București, Calea Plevnei nr. 139, Sectorul VII, telefon 49.22.60 în contul de virament nr. 640.301.14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala sectorului I.

Costul unui abonament anual individual pentru cadrele tehnice, didactice, studenți etc. lei 30.

chimimport



CHIMIMPORT
BUCAREST
ROUMANIE

exporte une gamme etendue de produits chimiques de base et intermediaires

CITONS EN PARTICULIER

SUBSTANCES INORGANIQUES

CARBURE DE CALCIUM
BICARBONATE DE SOUDE
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
GEL DE SILICE
BICHROMATE DE SOUDE
CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE
SULFATE D'ALUMINIUM
OXYDE DE MAGNESIUM
CARBONATE DE MAGNESIUM
CHLORE LIQUÉFIÉ

SOLVANTS ET INTERMÉDIAIRES ORGANIQUES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYLE-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLORÉTHYLÉNE
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
TRICHLORETHYLÈNE
CHLORURE DE METHYLÈNE
PHÉNOL
ANHYDRIDE PHTALIQUE
ANHYDRIDE MALÉIQUE

CAOUTCHOUC SYNTHETIQUE

Caoutchouc Butadiène-Styrène
Types: 1500, 1502, 1712

MATIÈRES PLASTIQUES

CHLORURE DE POLYVINYLE
(Diverse types de suspension et d'émulsion)
POLYETHYLÈNE DE HAUTE PRESSION
POLYSTYRÈNE (types d'usage général et antichoc)

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUES.
ACIDE OXALIQUE

ALKYLAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
TRIÉTHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE

NOIR DE CARBONE

Types:

CARBOMET S (MPC)
CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300 (SRF-1)
REBONEX-I (ISAF)
REBONEX-IH (ISAF-HS)
REBONEX-H (HAF)
REBONEX-HS (HAF-HS)

Nous vous prions de nous adresser des demandes aussi pour d'autres produits chimiques

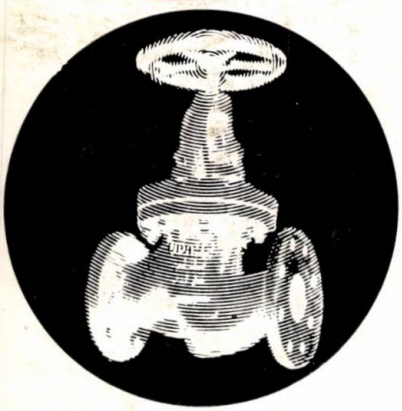
CHIMIMPORT
BUCAREST ROUMANIE
10 Bd. Republicii, boite postale 525
Téléphone: 16.06.36
Telex: 011—184 et 011—185
Télégrammes:
CHIMIMPORT BUCAREST

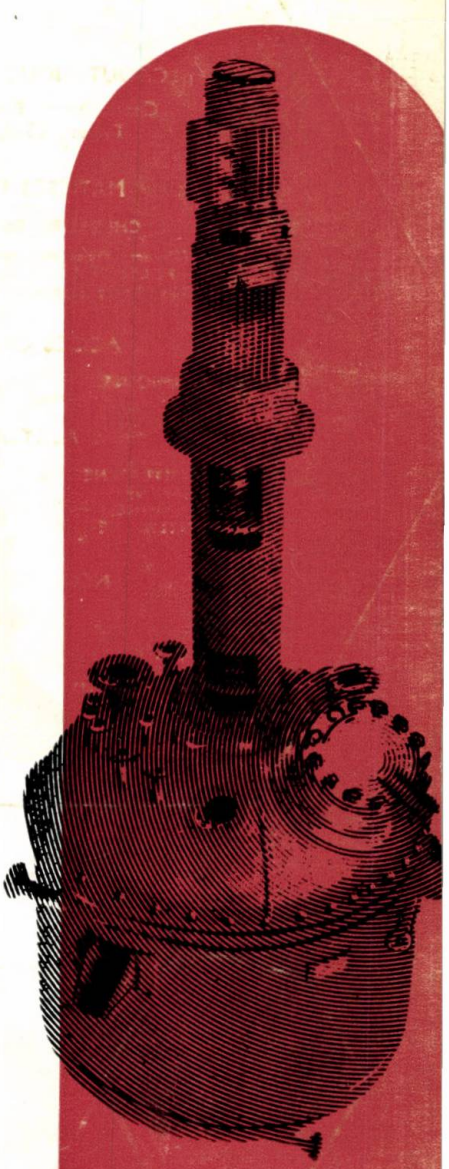
UZINA DE PROTOTIPURI ȘI REPARAȚII DE UTILAJ CHIMIC

PRODUCE:

- Utilaje chimice — prototipuri, unicate și piese de schimb pentru tot felul de recipiente cu și fără presiune din oțel carbon, plumbuite omogen sau căptușite cu tablă de plumb, cauciucate sau ebonitate sau cu protecție anticorosivă din poliesteri armați cu fibră de sticlă, din oțel inoxidabil și anticorosiv de tipul Cr.Ni 18/8 și Cr.Ni.Mo 18/8/2, din oțel refractar sau din aluminiu și aliajele sale.
- Armături industriale din oțel inoxidabil și anticorosiv, robineți din plumb și oale de condens termodinamice.
- Utilaje chimice, recipiente, conducte și armături emailate antiacid.
- Pompe centrifugale rezistente la acizi.
- Utilaje și conducte cauciucate, valțuri și calandri cauciucați, ebonitați, acoperiți cu PVC, sau valțuri din poliesteri pentru industria celulozei și hîrtiei.
- Utilaje și conducte din poliesteri armați cu fibră de sticlă și acoperiri de protecție cu poliesteri.
- Capace presate din oțel carbon și oțel inoxidabil.

Produsele se execută și se livrează conform catalogului.



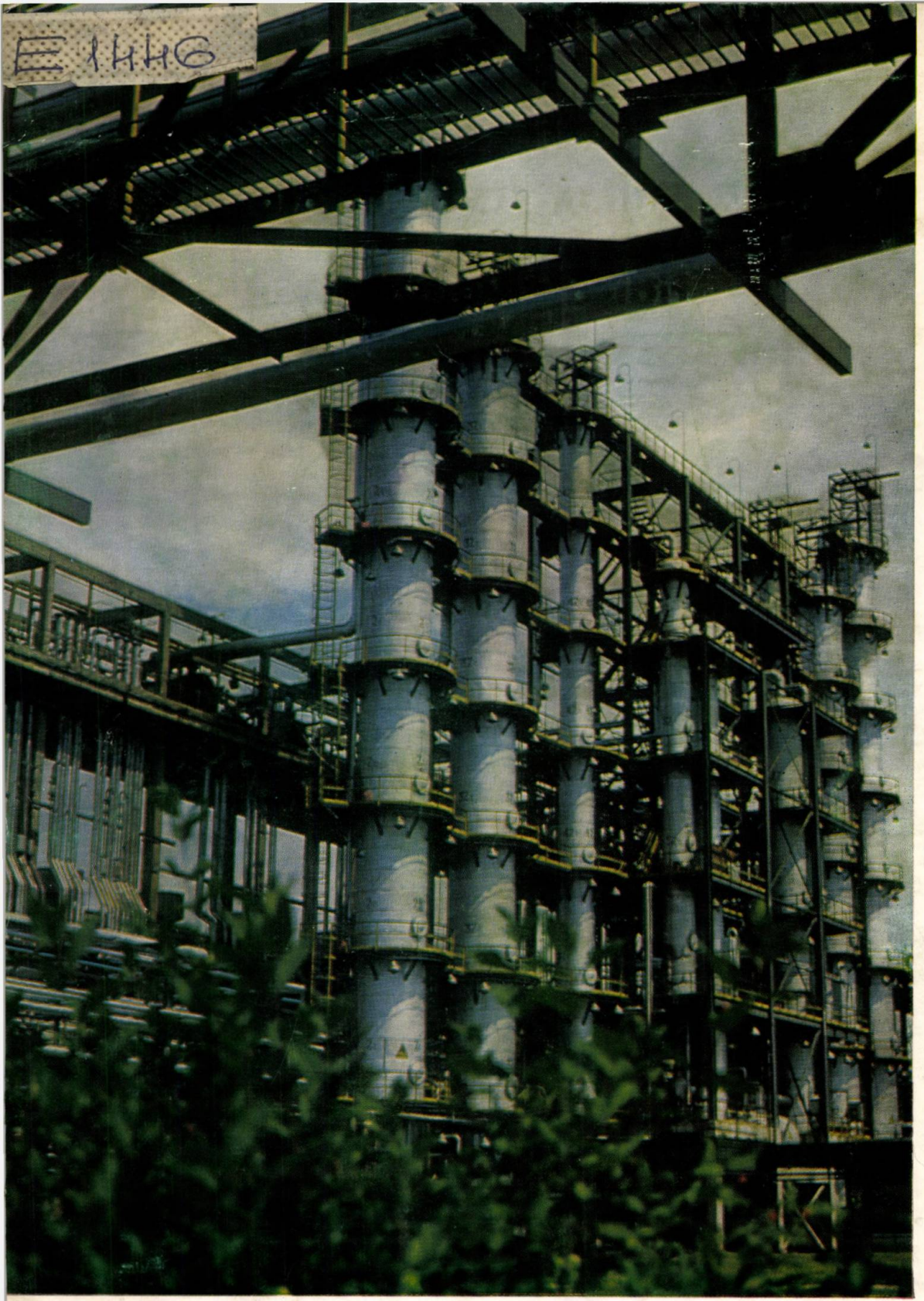


U.P.R.U.C

FĂGĂRAȘ
ROMÂNIA

STR. ILENI Nr. 1

E 1HH6



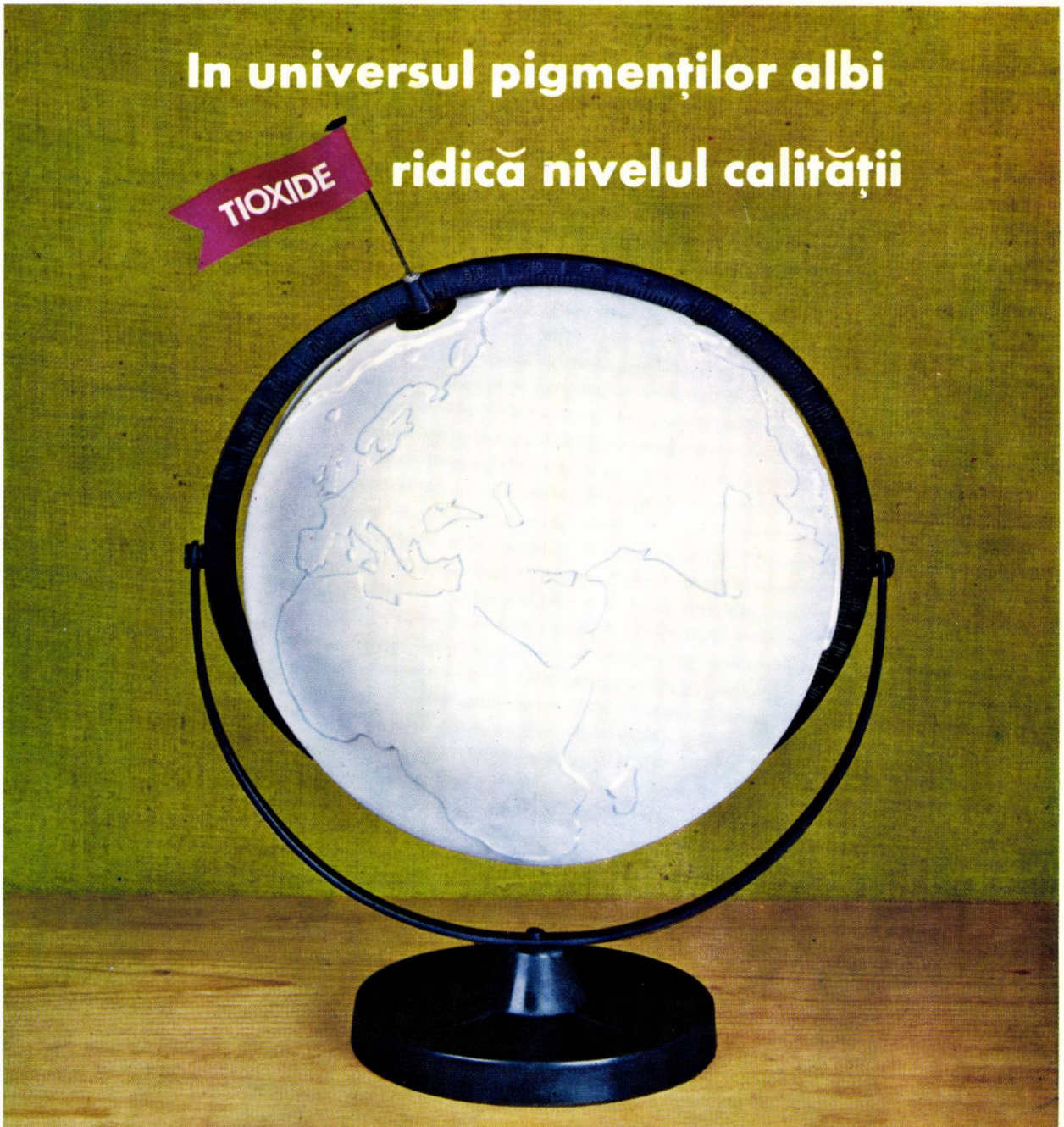
DECEMBRIE
1972
Vol. 23 p. 709—722
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

12

REVISTA DE CHIMIE

In universul pigmenților albi

TIOXIDE ridică nivelul calității



Pigmenții TIOXIDE oferă o gamă largă de sorturi ale bioxidului de titan. Unii sînt destinați unor categorii speciale de produse, alții avînd multiple întrebuințări. Bioxidul de titan întrece pe toți ceilalți pigmenți albi prin capacitatea sa de a îmbina opacitatea cu forța, de a imprima un alb intens produselor industriale; realizează tonuri pure în amestecuri cu alte culori.

Mari cantități de pigmenți Tioxide sînt folosiți în industria vopselelor, a hîrtiei, maselor plastice și pardoselelor. Alte întrebuințări includ industria fibrelor sintetice a cauciucului cernelurilor poligrafice, a pielăriei, cosmeticelor și produselor din sticlă pentru finisaje.

Pigmenți albi pentru industrie

Tioxide International

LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON W1A 4XP · ENGLAND

organizație de vînzări pentru grupul de firme British Titan

226L · 4A · 1Rm

PUBLICOM

Nr. 12
DECEMBRIE
VOL. 23
1 9 7 2

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

* * *	709—711	Glorioasa aniversare a Republicii Socialiste România
* * *	712—713	Cincinalul înainte de termen. Rezultate valoroase obținute în marea întrecere socialistă
* * *	714—715	Tîrgul internațional București 1972
I. MUJA și I. ZUGRĂVESCU	717—722	Aspecte termodinamice ale procesului de alchilare a pseudocumenului cu olefine
C. A. COCIAȘU	723—729	Olefinele inferioare — materii prime pentru obținerea izoprenului
I. VODNAR	731—733	Studiul descompunerii hidroperoxizilor organici pe cationiți. I. Descompunerea dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen
C. DAICOVICIU	735—736	O metodă simplă de preparare a clorhidratului esterului γ-benzilic, α-metilic al acidului L-glutamic
M. TEOHARIE și R. TILIUCĂ	737—739	Fungicidele și utilizările lor industriale
E. GEORGESCU, I. GHEJAN, T. FILOTTI, B. OLTEANU, V. BUCUR, T. MAZĂRE, ST. ȘTIRIMIN și I. A. CĂLIN	741—744	Reactivarea catalizatorilor industriali de reformare
V. N. IOVIȚĂ, S. ȘERBAN, C. IOVIȚĂ, A. POPA și R. FRANCHY	745—746	Structura și compoziția de fază a sistemului catalitic oxid de fier — oxid de crom în procesul de convertire a CO la CO_2 cu vapori de apă
E. VĂRZARU	747	Obținerea particulelor fine de granați și perovschiți
D. BREBAN și FR. A. GOTHARD	749—451	Studiul echilibrelor lichid-vapori pe baza proprietăților de exces

CRONICĂ

716, 729, 734, 736

PROGRESE ÎN CHIMIE

752—754

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

755—761

DOCUMENTARE

762—766

RECENZII

740, 748

INDEX ALFABETIC PE AUTORI PE MATERII ȘI NOȚIUNI

767—772

CHIMIE ANALITICĂ (IV) 237—268

CHIMIMPORT

Our range of export-products includes:

INORGANIC SUBSTANCES

CALCIUM CARBIDE
SODIUM BICARBONATE
CALCIUM CHLORIDE
LIME CHLORIDE
SILICA GEL
SODIUM DICHROMATE

ALUMINIUM CHLORIDE (ANHYDROUS)
ALUMINIUM SULPHATE
MAGNESIUM OXIDE
MAGNESIUM CARBONATE
CHLORINE, LIQUID

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYL-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLOROETHYLENE
CARBON TETRACHLORIDE

TRICHLOROETHYLENE
METHYLENE CHLORIDE
PHENOL
PHTHALIC ANHYDRIDE
MALEIC ANHYDRIDE

SYNTHETIC RUBBER:

Types: 1500, 1502, 1712 — BUTADIENE — STYRENE — RUBBER

PLASTICS:

POLYVINYL CHLORIDE (suspension and emulsion types). POLYETHYLENE BEADS (high pressure types). POLYESTYRENE BEADS (standard and impact types)

ORGANIC ACIDS: FORMIC ACID — OXALIC ACID

ALKYL AMINES

MONOMETHYLAMINE
DIMETHYLAMINE
TRIMETHYLAMINE
MONOETHYLAMINE

DIETHYLAMINE
TRIETHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE

CARBON BLACKS: Types:

DIS 50 (FEF) ● FURNAL R 300 (SRF-I) ● REBONEX-I (ISAF) ● REBONEX-IH (ISAF-HS) ● REBONEX-H (HAF) ● REBONEX-HS (HAF-HS)

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT
BUCHAREST
ROMANIA
Bd. Republicii 10
P.O. Box 525
Cable: CHIMIMPORT
BUCHAREST
Telex; 011-184 and 011-
Tel.: 16. 06. 36.

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CONTENTS

* * *

The Glorious Anniversaire of the Romanian Socialist Republik 709

I. MUJA, I. ZUGRĂVESCU

Thermodynamic Aspects of the Alkylation Process of Pseudocumen with Olephines 717

C. A. COCIAȘU:

The Low-Grade Olefines as Raw Materials for Isoprene Obtention 723

I. VODNAR

A Study of Organic Hydroperoxide Decomposition on Cationites. I. Decomposition of p-diisopropylbenzene dihydroperoxide 731

C. DAICOVICIU

An Easy Preparation Method of the Hydrochlorate of the γ-Benzilic α-Methylic Ester of the L-Glutamic Acid 735

M. TEOHARIE, R. TILIUCĂ

The Fungicides and Their Industrial Uses. I. 737

E. GEORGESCU, I. GHEJAN,
T. FILOTTI B. OLTEANU, V. BUCUR,
T. MAZĂRE, ST. ȘTIRIMIN, I. A. CĂLIN

Reactivation of Industrial Reforming Catalysts 741

V. N. IOVIȚĂ, S. ȘERBAN,
C. IOVIȚĂ, A. POPA, R. FRANCHY

The Phase Structure and Composition of the Catalytical System Iron Oxide — Chromium Oxide in the CO to CO_2 Conversion Process with Water Vapours 745

E. VĂRZARU

The Obtention of Fine Particles of Granati and Perovskiti..... 747

D. BREBAN, FR. A. GOTHARD

Studying the Liquid-Vapour Equilibria on the Basis of Excess Magnitudes 749

I. Muja, I. Zugrăvescu: **Thermodynamic Aspects of the Alkylation Process of Pseudocumen with olephines**

The paper presents a calculus method of the thermodynamic magnitudes for the participants in the alkylation process of 1,2,4-trimethylbenzene with olephines based on the principle of the group increment additivity. The estimation of the Gibbs free energy as a continuous temperature function by the technique of the group contributions allowed to render obvious the influence of some parameters (temperature, pressure and reactant molar ratio) on the equilibrium of the simultaneous alkylation, isomerization and disproportioning reactions which are activated by the same catalyst.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12, p. 717
D.C. 536.7:66.095.253:547.535.3-032

C. A. Cociaşu: **The Low-Grade Olefines as Raw Materials for Isoprene Obtention**

A description is given of isoprene obtention by propene dimerization, propene dimerization and methylpentene disproportioning, codimerization of ethene with propene or butene via cumen and the methods described in the literature and industrially checked are reviewed.
It is insisted on the reaction mechanisms and the catalytical systems used. The technical and economic aspects of some industrialised processes are presented.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12, p. 723
D.C. 547.311

M. Teoharie, R. Tiliucă **The Fungicides and Their Industrial Uses. I.**

The purpose of this paper is to give some information concerning the application of fungicides in order to provent the degradings caused by micro-organisms in different industrial fields (textiles, rubber and plastics, pulp and paper, electric and electronic equipment, medicines and cosmetics etc.).
A description is given of the main classes of chemical products as well as of the fungicides which present technical and economic interest for uses in the field of the textile industry.
Some practical details are given concerning different ways of application of the main textile-use fungicides.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12, p. 737
D.C. 615.777.779.

E. Georgescu, I. Ghejan, T. Filotti, B. Olteanu, V. Bucur, T. Mazăre St. Ştirimin, I. A. Călin: **Reactivation of Industrial Reforming Catalysts**

The paper points out the utility of the application of reactivation techniques in the industrial exploitation of petrol reforming and aromatization catalysts. Some of these techniques are reviewed and their respective advantages are mentioned.
The technique worked out by the I.C.P.R. is then described as well as its effects on the catalysts, effects which lead to the resumption of activity and prolongation of the exploitation duration.
The results obtained from the reforming of some hydrophined heavy petrol, in a micropilot plant with two types of reactivated catalysts are presented.
The industrial experimentation of the technique has shown that the performances of the reactivated catalyst were higher than those obtained during the previous operation cycles where only regeneration has been applied.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12, p. 741
D.C. 665.644.4:66.097.38

D. Breban, Fr. A. Gothard: **Studying the Liquid-Vapour Equilibria on the Basis of Exces. Magnitudes**

The introduction of some temperature functions, calculated from the variation of the activity coefficients at infinite dilution as a function of temperature into the Margules-type equations and the use of some identical functions for both components allows to calculate the complete liquid-vapour equilibrium data in the case of the systems from hydrocarbons C_5 and acetonitrile by only resorting to the activity coefficients of the respective hydrocarbons at infinite dilution in acetonitrile.
The very good agreement between the experimental data and those calculated as shown, renders obvious a more general symmetry of the systems of this type which extends to the temperature functions of the activity coefficients.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12, p. 749
D.C. 541.123.2

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Доблестная 25-я годовщина Социалистической Республики Румыния 709

И. МУЖА, И. ЗУГРЭВЕСКУ

Термодинамические аспекты процесса алкилирования лжекумена с олефинами..... 717

К. А. КОЧИАШУ

Низшие олефины-сырье для получения изопрена..... 723

И. ВОДНАР

Изучение разложения органических гидропероксидов на катиониты 1. Разложение дигидропероксида на р-диизопропилбензол..... 731

К. ДАЙКОВИЧУ

Простой метод приготовления хлоргидрата-γ-бензилового-α-метилового L-эстера глутамовой кислоты 735

М. ТЕОХАРИЕ, Р. ТИЛИУКЕ

Фунгициды и их промышленное использование.I. 737

Е. ЖЕОРЖЕСКУ, И. ГЕЖАН, Т. ФИЛОТТИ, Б. ОЛТЯНУ, В. БУКУР, Т. МАЗЭРЕ, ШТ. ШТИРИМИН, И. А. КЭЛИН

Реактивизация промышленных реформированных катализаторов 741

В. Н. ИОВИЦЭ, С. ШЕРБАН, К. ИОВИЦЭ, А. ПОПА, Р. ФРАНШИ

Структура и фазовая композиция каталитической системы окись железа-окись хрома в процессе конверсии CO в CO_2 водным паром 745

Е. ВЭРЗАРУ

Получение тонких частиц гранат и перовскитов..... 747

Д. БРЕБАН, ФР. А. ГОТАРД

Изучение р[illegible]овесия жидкость-пар на основе и[illegible]точных [illegible]свойств 749

И. Мужа, И. Зугрэвеску: **Термодинамические аспекты процесса алкилирования лжекумена с олефинами.**

В работе приводится расчетный метод термодинамических величин для участников в процессе алкилирования 1,2,4, — триметилбензола с олефинами, основанного на принципе добавления групповых приростов. Подсчет свободной энергии Жиббса в качестве постоянной функции температуры путем техники групповых вкладов позволил выявить влияние некоторых параметров (температуры, давления и молярного отношения между реактантами) на равновесие одновременных реакций по алкилированию, изомеризированию и диспропорционированию, которые активируются одним и тем же катализатором.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12 p. 717
Д. К. 536,7:66.095.253;547.535.3-032

К. А. Кочиашу: **Низшие олефины-сырье для получения изопрена**

Описывается получение изопрена путем димеризации пропена и диспропорционирования метилпентенов, содимеризации этана с пропеном или бутеном, виа кумен проводя обозрение описанных методов в литературе, проверенных в промышленности. Останавливаются на механизмах реакции и применяемых каталитических системах. Приводятся экономические аспекты некоторых промышленных способов.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12, p. 723
Д.К. 547.311

М. Теохарие, Р. Тнлиукэ: **Фунгициды и их промышленное использование. I**

Настоящая статья задается целью представить фунгициды в аспекте их применения, в целях борьбы с повреждениями производимыми микроорганизмами в различных промышленных областях (текстильная, каучуковая, пластмассовая, целлюлознобумажная, электрическое и электронное оборудование, медикаменты и косметические препараты, и т.д.).
Описываются главные классы химических продуктов, а также фунгициды которые представляют технико-экономический интерес при использовании их в области текстильной промышленности. Даются практические подробности по применению наиболее важных фунгицидов для текстильного потребления.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12, p. 737
Д. К. 615.777/.779

Е. Жеоржеску, И. Гежан, Т. Филотти, Б. Олтяну, В. Букур, Т. Мазэре, Шт. Штиримин, И. А. Кэлин: **Реактивизация промышленных реформированных катализаторов.**

В работе указывается выгода применения способов реактивизации в промышленной эксплуатации рефэрмированных катализаторов и ароматизации бензинов. Проводится обозрение над несколькими из этих способов, отмечая их преимущества. Далее описывается разработанный способ и его эффекты над катализаторами, эффекты которые ведут к восстановлению работы и продлению срока эксплуатации. Приводятся результаты полученные при реформировании некоторых фракций гидрофинированного лигроина, в установке микропилот над двумя типами реактивизированных катализаторов. При промышленном испытании способа, результаты реактивизированного катализатора были лучше чем результаты полученные в предыдущих проведенных циклах в которых применяли только регенерацию.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12, p. 741
Д. К. 665.644.4;66.097.38

Д. Бребан, Фр. А. Готард: **Изучение равновесия жидкость-пар на основе избыточных величин**

Ввод ряда температурных функций вычисленных из изменения коэффициента активации при бесконечном разбавлении в зависимости от температуры, в уравнениях типа Наргулеса и применения ряда идентичных функций для обоих компонентов, дает возможность вычислить полные данные по равновесию жидкость-пар в случае систем состоящих из углеводородов C_6 и ацетонитрила обращаясь только к коэффициенту активации соответствующих углеводородов при бесконечном разбавлении в ацетонитриле. Очень хорошее соответствие между опытными данными и данными вычисленными указанным способом, выявляет более общую симметрию систем этого типа, которая распространяется на температурные функции коэффициентов активации.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12, p. 749
Д. К. 541.123.2

INHALT

* * *

Der glorreiche Jahrestag der Sozialistischen Republik Rumänien 709

I. MUJA, I. ZUGRĂVESCU

Thermodynamische Aspekte des Alkylierungsprozesses des Pseudokumols mit Olefine 717

C, A. COCIAŞU

Minderwärtige Olefine — Rohstoff für die Herstellung des Isoprens 723

I. VODNAR

Untersuchung der Zersetzung organischer Hydroperoxyde auf Kationenaustauschern .I. Zersetzung des p-Diisopropylbenzol-Dihydroperoxyds 731

C. DAICOVICIU

Einfaches Bereitungsverfahren des Chlorhydrats des γ-benzylisch-α-methylischen Esters der L-Glutaminsäure 735

M. TEOHARIE, R. TILIUCĂ

Fungizide und deren industrielle Anwendung (I) 737

E. GEORGESCU, I. GHEJAN, T. FILOTTI, B. OLTEANU, V. BUCUR, T. MAZĂRE, ŞT. STIRIMIN, I. A. CĂLIN

Reaktivierung der industriellen Reformingkatalysatoren 741

V. N. IOVITĂ, S. ŞERBAN, C. IOVIŢĂ, A. POPA, R. FRANCHY

Gefüge und Zusammensetzung in der Phase des katalytischen Systems Eisenoxyd-Chromoxyd im Konversionsprozess des CO zu CO_2 mit Wasserdampf 745

E. VĂRZARU

Gewinnung der feinen Granatstein- und Perovskititeilchen 747

D. BREBAN, FR. A. GOTHARD

Untersuchung der Flüssig-Dampf-Gleichgewichte aufgrund der Überschusseigenschaften 749

I. Muja, I. Zugrăvescu: **Thermodynamische Aspekte des Alkylierungsprozesses des Pseudokumols mit Oleflne**

Im Artikel wird eine Methode zur Berechnung der thermodynamischen Grössen für die beteiligten Elemente am Alkylierungsprozess des 1,2,4-Trimethylbenzols mit Olefine aufgrund des Prinzips der Additivität der Gruppeninkremente dargelegt. Die Bewertung der freien Gibbs-Energie, als kontinuierliche Temperaturfunktion durch die Technik der Gruppenbeiträge, gestattete den Nachweis des Einflusses einiger Parameter (Temperatur, Druck und Molarverhältnis der Reaktionspartner) auf das Gleichgewicht der begleiteten Reaktionen der Alkylierung, Isomerisation und Disproportion, die vom gleichen Katalysator aktiviert sind.

Rev. Chim. **23,** 1972, nr. 12, p. 717
D.K. 536.7:66,095.253:547.535.3—032

C. A. Cociaşu: **Minderwertige Oleflne — Rohstoff für die Herstellung des Isoprens**

Der Verfasser beschreibt die Herstellung des Isoprens durch die Dimerisation des Propans und die Disproportionierung der Methylpentane, die Mischdimerisation des Äthans mit Propan oder Butan über Kumol und gibt einen Überblick über die in der Literatur beschrieben und in der Industrie geprüften Methoden.
In bensonderer Weise werden die Reaktionsmechanismen und die verwendeten katalytischen Systeme behandelt-
Abschliessend werden technische und wirtschaftliche Aspekte einiger Industrieverfahren dargelegt.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 12, p. 723
D.K. 547.31

M. Teoharie, R. Tiliucă: **Fungizide und deren industrielle Anwendung (I)**

Die Fungizide werden vom Standpunkt ihrer Anwendung in der Bekämpfung der, von Mikroorganismen in verschiedenen Industriebereichen verursachten Schäden (Textilien, Kautschuk, Plast, Papier und Zellstoff, elektrische und elektronische Ausrüstung, Arzneimittel und Kosmetika usw.) dargelegt.
Es werden die wichtigsten Klassen von chemischen Erzeugnissen und Fungizide beschrieben, die im Bereich der Textilindustrie von technisch-wirtschaftlichem Interesse sind. Es werden praktische Einzelheiten in bezug auf die Formulierung und Anwendung der wichtigsten Fungizide für die Textilbranche angeführt.

Rev. Chim. **23,** 1972, nr. 12, p. 737
D.K. 615.777./779.

E. Georgescu, I. Ghejan, T. Filotti, B. Olteanu, V. Bucur, T. Mazăre St. Stirimin, I. A. Călin: **Reaktivierung der industriellen Reformingkatalysatoren**

Die Verfasser unterstreichen die Bedeutung der Reaktivierungsverfahren in der industriellen Nutzung der Reforming- und Armoatisierungskatalysatoren der Benzine. Einige dieser Verfahren werden dargelegt und deren Vorteile hervorgehoben.
Fortfahrend wird das, vom I.C.P.R. entwickelte Verfahren und dessen Wirkung auf die Katalysatoren beschrieben, die sich durch die Wiederbelegung der Tätigkeit und die Verlängerung der Betriebsdauer äussert.
Es werden die Ergebnisse dargelegt, die in einer Mikroversuchsanlage beim Reforming einiger Fraktionen von hydrofiniertem Schwerbenzin mit zwei Typen von reaktivierten Katalysatoren erzielt wurden. Bei der industriellen Testung des Verfahrens waren die reaktivierten Katalysatoren jenen überlegen die in vorangehenden Operationszyklen, bei denen nur die Regenerierung angewandt wurde, erzielt wurden.

Rev. Chim. **23,** 1972, nr. 12, p. 741
D.K. 665.644.4:66.097.38

D. Breban, Fr. A. Gothard: **Untersuchung der Flüssig-Dampf-Gleichgewichte aufgrund der Überschussgrössen**

Die Einführung einiger Temperaturfunktionen, die aus der Veränderung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung im Verhältnis zur Temperatur berechnet wurden, in die Gleichungen Typ Nargules und die Anwendung einiger identischen Funktionen für beide Komponenten, gestattet die Berechnung der Daten des Flünssig-Dampf-Gleichgewichts im Falle der aus Kohlenwasserstoffen C_5 und Azetoniril gebildeten Systeme. Zu diesem Zweck genügen allein die Aktivitätskoeffizienten der betreffenden Kohlenwasserstoffe bei einer unendlichen Verdünnung des Azetonitrils.
Die gute Übereinstimmung der Versuchs- und Berechnungsdaten weist auf eine allgemeinere Symmetrie der Systeme dieses Typs hin, die auch auf die Temperaturfunktionen der Aktivitätskoeffizienten übergreifen.

Rev. Chim. **23,** 1972, nr. 12, p. 749
D.K. 541.123.2

SOMMAIRE

* * *

Le glorieux anniversaire de la Republique Socialiste Roumanie. 709

I. MUJA, I. ZUGRĂVESCU

Aspects thermodynamiques du processus d'alkylation du pseudocumen aux oléfines 717

C. A. COCIAŞU, AL. DUMITRESCU

Les oléfines inférieures en tant que matière première pour l'obtention de l'isoprène 723

I. VODNAR

Etude de la décomposition des hydropéroxydes organiques sur cationites. I. Décomposition du dihydropéroxyde de *p*-diisopropylbenzène 731

C. DAICOVICIU

Une méthode simple de préparation du chlorhydrate de l'ester γ-benzilique α-méthylique de l'acide L-glutamique . . 735

M. TEOHARIE, R. TILIUCĂ

Les fongicides et leurs utilisations industrielles. I. 737

E. GEORGESCU, I. GHEJAN, T. FILOTTI, B. OLTEANU, V. BUCUR, T. MAZĂRE, ST. STIRIMIN, I. A. CĂLIN

La réactivation des catalysesrs industriel de reforming 741

V. N. IOVIŢĂ, S. ŞERBAN, C. IOVIŢĂ, A. POPA, R. FRANCHY

La structure et la composition de phase du système catalytique oxyde de fer — oxyde de chrome dans le processus de conversion du CO au CO_2 aux vapeurs d'eau 745

E. VĂRZARU

L'obtention des particules fines de granati et perovskiti 747

D. BREBAN, FR. A. GOTHARD

Etude des équilibres liquide-vapeurs basée sur les grandeurs d'excès 749

I. Muja, I. Zugrăvescu: **Aspects thermodynamiques du processus d'alkylation du pseudo cumen aux oléflnes**

On présente une méthode de calcul des grandeurs thermodynamiques pour les participants au processus d'alkylation du 1,2,4-triméthylbenzène aux oléfines, basée sur le principe de l'additivité des incréments de groupe. L'estimation de l'énergie libre Gibbs comme fonction continue de température par la technique des contributions de groupe a permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres (température, pression et rapport molaire réactants) sur l'équilibre des réactions simultanées d'alkylation, isomérisation et disproportionnement, qui sont activées par le même catalyseur.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12, p. 717
C.D. 536.7:66.095.253:547.535.3032

C. A. Cociaşu: **Les oléfines inférieures en tant que matière première pour l'obtention de l'isoprène**

Après avoir décrit l'obtention de l'isoprène par dimérisation du propène, dimérisation du propène et disproportionnement des méthylpentènes, codimérisation de l'éthène avec le propène ou le butène via cumen, on passe en revue les méthodes décrites dans la littérature, vérifiées par voie industrielle, On insiste sur les mécanismes de réaction et les systèmes catalytiques utilisés. On présente aussi les aspects technico-économiques de certains procédés industrialisés.

Rev. Chim. **23**, nr. 12, 1972, p. 723
C.D. 547.311

M. Teoharie, R. T. Ciucă : **Les fongicides et leurs utilisations industrielles I.**

Le présent article a pour but de présenter les fongicides sous l'aspect de leur application, en vue de combattre les dégradations produites par les microorganismes dans différents domaines industriels (textiles, caoutchouc, matières plastiques, papier et cellulose, équipement électrique et électronique médicaments et produits cosmétiques etc.).
On décrit les principales classes de produits chimiques, ainsi que les fongicides qui présentent de l'intérêt technique et économique en vue de l'utilisation dans le domaine de l'industrie textile.
On donne des détails pratiques sur les différents systèmes d'application des principaux fongicides àusage textile.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12, p. 737
C.D. 615.777./779

E. Georgescu, I. Ghejan, T. Filotti, B. Olteanu, V. Bucur, T. Mazăre St. Ştirimin, I. A. Călin: **La réactivation des catalyseurs industriels de reforming**

On fait ressortir l'utilité de l'application des procédés de réactivation dans l'exploration industrielle des catalyseurs de reforming et aromatisation des essences. On passe en revue quelques-uns de ces procédés en mentionnant aussi leurs avantages respectifs.
On décrit ensuite le procédé élaboré à l'I.C.P.R. et les effets de celui-ci sur les catalyseurs, effets qui conduisent à la reprise de l'activité et à la prolongation de la durée d'exploitation.
On présente les résultats obtenus au reforming de certaines fractions d'essence lourde hydrophinée dans une installation micropilote, sur deux types de catalyseurs réactivés.
L'expérimentation industrielle du procédé a révélé que les performances du catalyseur réactivé ont été supérieures à celles obtenues dans les cyc es d'opération antérieurs où on a appliqué seulement la régénération.

Rev. Chim. 23, 1972 nr. 12, p. 741
C.D. 665.644.4:66.097.38

D. Breban, Fr. A. Gothard: **Etude des équilibres liquide-vapeurs basée sur les grandeurs d'excès**

L'introduction de certaines fonctions de température, calculées à partir de la variation des coefficients d'activité à la dilution infinie en fonction de la température, dans les équations du type Margules et l'utilisation de certaines fonctions identiques pour les deux composants permet de calculer les données d'équilibre liquide-vapeurs complètes dans le cas des systèmes formées d'hydrocarbures C_5 et acétonitrile, en ayant recours seulement aux coefficients d'activité des hydrocarbures respectifs à dilution infinie en acétonitrile.
La très bonne concordance entre les données expérimentales et celles calculées de la manière indiquée met en évidence une symétrie plus générale des systèmes de ce type, qui s'étend aux fonctions de température des coefficients d'activité.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 12, p. 749
C.D. 541.123.2

Glorioasa aniversare a Republicii Socialiste România

A 25-a aniversare a proclamării republicii prilejuieşte un nou bilanţ al realizărilor istorice obţinute într-un sfert de veac de către poporul nostru sub conducerea Partidului Comunist Român. România a parcurs în aceşti 25 de ani o epocă de dezvoltare economică fără precedent în istoria ei. Mărturie a acestei evoluţii o constituie în primul rînd potenţialul economic de care dispunem azi şi nivelul de trai al întregii noastre naţiuni. Plecînd de la o economie bazată pe agricultură cu puternice reminiscenţe feudale şi cu o industrie formată dintr-un număr restrîns de întreprinderi cu un profil limitat în care procesul de producţie se baza mai mult pe procedee meşteşugăreşti decît pe tehnica industrială existentă la acea dată am reuşit să transformăm în numai 25 de ani întreaga economie punîndu-se bazele unei agriculturi mecanizate şi unei industrii în care noile unităţi productive sînt la nivelul unor întreprinderi similare din ţările dezvoltate. Dacă la acest tablou vom mai adăuga şi faptul că în aceeaşi perioadă am fost nevoiţi, cu mijloacele care le-am avut la dispoziţie, să ştergem şi urmele celui de al doilea război mondial care a măturat ţara noastră cu un val uriaş de foc, ne vom da seama de dimensiunile operei pe care cu toţi am clădit-o zi de zi, an de an.

De aceea nu întîmplător diversele personalităţi marcante ale vieţii politice şi economice internaţionale care ne-au vizitat ţara în decursul acestor ani şi-au exprimat admiraţia şi uimirea faţă de noul tablou pe care îl înfăţişează astăzi ţara noastră.

Cea mai cuprinzătoare sinteză a acestui emoţionant tablou a fost redat de tov. NICOLAE CEAUŞESCU în raportul la Conferinţa Naţională a partidului din 19—21 iulie anul acesta. Cu acea ocazie Secretarul General al P.C.R. spunea:

„Avem motive să fim satisfăcuţi de succesele obţinute pe calea dezvoltării economico-sociale a României, mai ales dacă ţinem seamă de nivelul scăzut de la care am pornit. Producţia industrială este anul acesta de 21 ori mai mare decît în 1938; producţia agricolă globală din anul 1971 a depăşit de 1,9 ori nivelul antebelic. Comparativ cu anul 1938 venitul naţional este în acest an de 7,6 ori mai mare. Aceasta a permis ca paralel cu alocarea unor însemnate resurse pentru dezvoltarea bazei tehnico-materiale a economiei să se asigure îmbunătăţirea continuă a condiţiilor de viaţă ale întregului popor. Salariul real este astăzi de peste 2,7 ori mai mare decît în 1938. Pentru a se înţelege mai bine progresele importante obţinute în ridicarea nivelului de trai al oamenilor muncii trebuie arătat că numai fondul de salarii din 1972, este de peste 3 ori mai mare decît întregul venit naţional al României anului 1938. Au cunoscut o puternică înflorire cultura, învăţămîntul, s-a creat un larg sistem de ocrotire a sănătăţii, au fost cheltuite importante fonduri pentru asigurările sociale. În acest an se alocă de la bugetul statului nostru pentru aceste scopuri fonduri de 19—20 ori mai mari decît în 1938. Se desfăşoară pe un front larg construcţia de locuinţe pentru populaţie. În primul an şi jumătate al cincinalului s-au realizat din fonduri şi cu sprijinul statului aproape 120 mii apartamente, în anul 1973, se prevede construirea a peste 110 mii apartamente, cu 10 mii mai mult decît fusese stabilit în planul cincinal".

Toate aceste mari înfăptuiri obţinute în dezvoltarea economică socială a ţării se datoresc muncii eroice depuse de clasa muncitoare, forţa de bază a societăţii noastre — clasă conducătoare în stat —, de ţărănimea aliată de nădejde a clasei muncitoare, de intelectualitatea noastră nouă, de toţi oamenii muncii fără deosebire de naţionalitate, ele confirmînd pe deplin justeţea liniei politicii marxist-leniniste a partidului nostru care aplică în mod creator legile generale ale construcţiei socialiste la realităţile concrete ale României, demonstrează superioritatea noii orînduiri, uriaşa capacitate a poporului eliberat de exploatare şi asuprire, liber şi stăpîn pe soarta sa, hotărît să-şi făurească un viitor fericit.

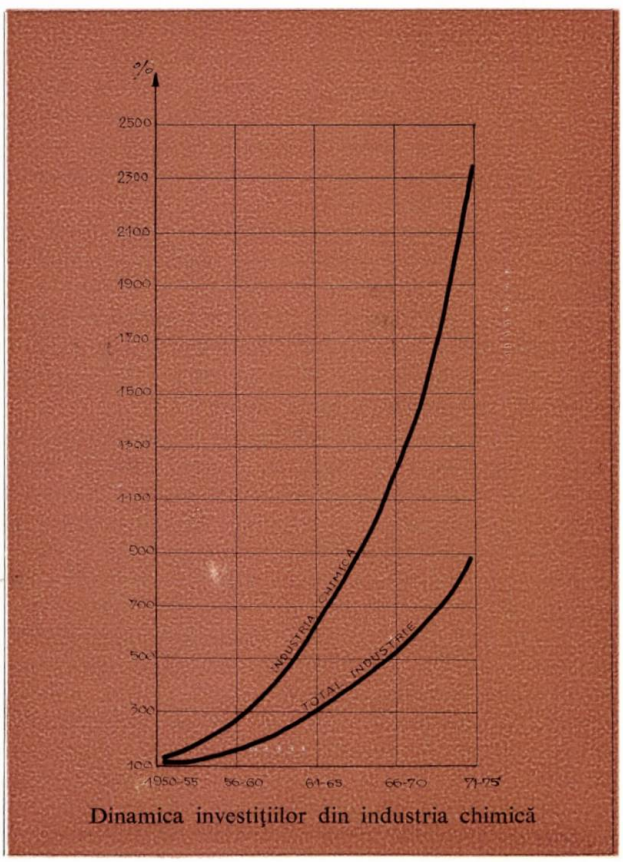
Conferinţa naţională a partidului şi cea de a 25-a aniversare a proclamării Republicii au declanşat o puternică efervescenţă constructivă, creatoare a cărui sinteză o constituie deviza însuşită la scară naţională şi devenită obiectivul întregului popor. „Cincinalul în patru ani şi jumătate". Întrecerea în întîmpinarea zilei de 30 Decembrie a crescut în amploare şi intensitate pe măsură ce această dată memorabilă din istoria patriei noastre se apropie sporind rezultatele calitative şi cantitative din toate întreprinderile şi ramurile economiei naţionale.

Practic nu există domeniu de activitate, colţ de ţară în care spiritul gospodăresc, înalta responsabilitate socială, grija pentru bunul mers al treburilor — generate de patriotismul fierbinte al oamenilor muncii şi stăpîni pe soarta lor, de dorinţa de a-şi clădi o viaţă mereu mai bună — să nu se materializeze în noi şi noi idei novatoare în noi şi noi realizări.

Luînd în consideraţie realizările de pînă acum, precum şi angajamentele luate de oamenii muncii, apare posibil ca în anii 1975 producţia industrială globală a ţării să atingă 580—600 miliarde lei adică să fie cu 40—60 miliarde lei mai mare decît s-a prevăzut în planul cincinal. Posibilităţile reale de a depăşi sarcinile cincinalului se conturează în toate ramurile industriale şi agricultură. Avînd în vedere toate aceste perspective se poate asigura creşterea mai rapidă a produsului social şi a venitului naţional. Astfel venitul naţional suplimentar obţinut în 1975, va putea depăşi cu circa 20 de miliarde lei nivelul stabilit în plan. Realizarea acestui obiectiv va crea condiţii pentru alocarea de noi mijloace atît în scopul dezvoltării mai intense a economiei naţionale, cît şi pentru creşterea mai rapidă

a nivelului de trai al întregului nostru popor. Pentru a aprecia realismul acestor prevederi trebuie să pornim de la potențialul productiv de care dispune economia noastră în momentul de față. Anul acesta valoarea fonduri fixe din sfera productivă se ridică la circa 610 miliarde lei, din care aproape trei pătrimi sînt capacități puse în funcțiune în ultimii zece ani deci cu un grad de tehnicitate superior. Totodată pentru perioada 1973—1975 se prevede punerea în funcțiune a unui mare număr de noi capacități productive din care peste o mie în industrie. Deci, dacă avem în vedere acest potențial de mari proporții, aflat în continuă dezvoltare și modernizare, putem aprecia că există posibilități reale pentru a îndeplini angajamentele asumate, pentru a obține o creștere mai puternică a producției și productivității muncii, ridicarea eficienței activității economice, dezvoltarea mai accelerată a economiei naționale. Pentru a realiza aceste măreție obiective se va pune în continuare în centru preocupării, accentuarea dezvoltării industriei, asigurînd în perioada 1976—1990 a unui ritm mediu anual de creștere industrială de 9—10%, se va putea obține la sfîrșitul intervalului o producție industrială globală de 6—8 ori mai mare decît în 1970. Se estimează că pînă în 1990 ar trebui să ajungem la o producție de 180—200 miliarde kWh energie electrică, la 20—25 mil. t oțel, 150—200 mii autocamioane, 450—500 mii autoturisme, 35—40 mil. t de ciment și altele.

Se va intensifica procesul de modernizare a structurii industriei, punîndu-se un accent deosebit pe dezvoltarea energeticii nucleare, a siderurgiei oțelurilor superioare. Ponderea industriei construcțiilor de mașini și a industriei chimice în totalul producției industriale urmează să ajungă la 55—60%.



Dinamica investițiilor din industria chimică

Ținînd seamă de nivelul relativ scăzut la care se află în prezent dezvoltarea industriei electronice producția acestei ramuri va trebui să ajungă să reprezinte 16—17 la sută din producția totală a industriei construcțiilor de mașini.

În angrenajul complex al economiei românești un loc de frunte așa cum am mai arătat îl ocupă și îl va ocupa industria chimică orientată în primul rînd spre valorificarea superioară a gazului metan, petrolului, sării, minereurilor și a altor resurse naturale ale țării noastre. În acest scop statul a alocat investiții importante pentru chimie care în anul 1970 au fost de 47 ori mai mari ca în 1950, iar în etapa 1970—1975 fondurile destinate acestei ramuri totalizează 20% din totalul investițiilor destinate industriei. La cele 300 capacități de producție date în funcțiune în anii 1961—1970 se vor adăuga în perioada 1971—1975 încă 360.

Între 1950—1970 ritmul mediu anual de creștere a industriei chimice a fost de 22,1% ritm superior celorlalte ramuri industriale din țară. Pînă în 1975 ritmul mediu de creștere a producției chimice se va menține la 16,5—17,8% lucru ilustrat de următoarea dinamică. Considerînd 1950 ca an de bază, dinamica producției globale a industriei chimice crește în 1960 de 6,5 ori, în 1970 de 54 ori și se estimează că în 1975 va ajunge la 100 ori.

Una din caracteristicile industriei chimice în această etapă o constituie îmbunătățirea calitativă a structurii producției prin lărgirea nomenclatorului produselor și prin introducerea în circuitul economic al unor sortimente cu grad superior de prelucrare, eforturile dezvoltării fiind îndreptate în special spre ramurile noi cu eficiență economică ridicată.

Creșterea producției de gaz metan de 6,66 ori în 1970 față de anul 1938 a asigurat României locul 4 în lume în acest domeniu. Această materie primă servește în special pentru obținerea gazului de sinteză pentru fabricarea amoniacului și, în continuare, a îngrășămintelor azotoase.

În actualul cincinal industriei petrochimice i-au fost alocate peste 50% din totalul fondurilor alocate chimiei, volum care este de 4 ori mai mare decît cel alocat acestui sector în perioada 1966—1970. Creșterea petrochimiei se concretizează prin dezvoltarea rapidă a fabricării polimerilor sintetici. În dezvoltarea polimerilor s-a ținut seama de nevoile interne și tendințele pe plan mondial fabricîndu-se cu prioritate policlorura de vinil, polietilena de joasă presiune, polistiren, aminoplaste, precum și o serie de mase plastice de mic tonaj dar de mare importanță, ca: acrilonitril-butadienstirenul, polistirenul antișoc și altele.

Sectorul de fibre chimice, practic necunoscute cu 10—15 ani în urmă, produce astăzi fire și fibre poliamidice, poliacrilonitrilice, poliesterice, celulozice, din materii prime și intermediari produși în țară. Nivelul acestei producții va fi în 1975 de 2 ori mai mare ca în 1970 și va acoperi circa 80% din necesarul industriei noastre textile.

Aproape o treime din fondurile de investiții alocate chimiei în actualul cincinal sînt destinate satisfacerii nevoilor agriculturii de îngrășăminte, antidăunători și biostimulatorilor. Dinamica producției de îngrășăminte chimice a marcat o creștere spectaculoasă. În actualul cincinal pe lîngă extinderea capacităților existente se prevede construirea de noi complexe de îngrășăminte

ceea ce va avea ca urmare creşterea producţiei de îngrăşăminte în 1975 la 2,7 mil. t substanţă activă.

Alături de această producţie de mare tonaj se va extinde şi producţia şi gama de produse de sinteză fină şi de mic tonaj din care menţionăm: catalizatori, reactivi, săruri diferite, substanţe pure, spectral pure, stabilizatori, aditivi, antioxidanţi, auxiliari pentru industria textilă şi de pielărie, auxiliari pentru industria de prelucrare a materialelor plastice şi a cauciucului şi altele. Producem azi întreaga gamă de medicamente solicitată de terapeutica modernă—produse obţinute prin sinteza organică, biosinteze, sau extracţie animală şi vegetală.

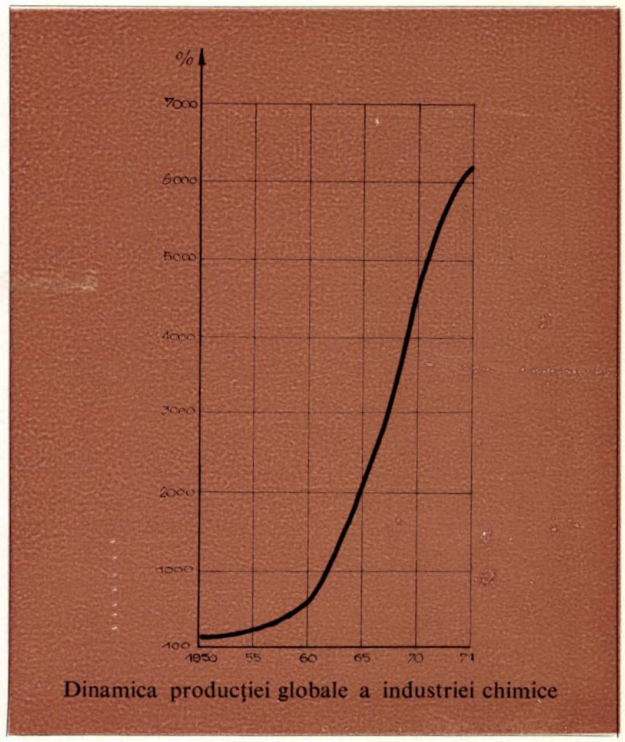
Această variată paletă de produse chimice pe care o realizăm ne-a permis să trecem la un export masiv de produse chimice. Exportăm în prezent peste 700 produse chimice în 75 de ţări, unele din ele avînd o pondere importantă în exportul mondial de chimicale; soda calcinată — 16,6%, carbid 14%, fenolul 8%, metanolul 8,5%, negrul de fum 8%, soda caustică 3,6%, acetona 4,1%, îngrăşăminte chimice 3%.

În afara produselor tradiţionale sînt exportate şi produse noi cum sînt alcooli obţinuţi prin oxosinteză, izobutanol şi octanol, trei sortimente de cauciuc sintetic, polistiren standard şi antişoc, copolimer acrilonitril-butadien-stiren, policlorură de vinil, polietilenă, alchilamină şi altele.

România livrează de asemenea în mai mult de 50 de ţări numeroase produse petroliere, benzine auto cu cifră octanică ridicată, uleiuri superioare şi speciale, hidrocarburi aromate cu grad ridicat de puritate, cocs de petrol, gaze lichefiate etc. Exemplele ar putea fi continuate cu numeroase alte produse dintr-o serie de domenii neenumerate aici.

Datele prezentate pentru a ilustra dezvoltarea industriei chimice ar putea fi completate cu exemple din fiecare ramură economică căci în aceşti 25 de ani România s-a dezvoltat armonios şi multilateral. Aşa cum a fost relevat şi în cadrul Conferinţei naţionale a partidului azi sîntem capabili de a realiza cu propriile noastre forţe cea mai mare parte a produselor, utilajelor şi maşinilor pe care o economie echilibrată, în curs de dezvoltare, o solicită.

Activitatea de făurire a societăţii socialiste multilateral dezvoltate se desfăşoară în condiţii internaţionale tot mai complexe. Pornind de la unitatea dialectică dintre sarcinile naţionale şi cele internaţionale, trebuie să avem permanent în vedere atît condiţiile interne, cît şi cele externe în elaborarea liniei politice generale a partidului şi statului. Acţionînd în spiritul principiilor coexistenţei paşnice România a dezvoltat relaţii multilaterale cu toate statele lumii fără deosebire de orînduire socială. O atenţie deosebită a fost acordată dezvoltării relaţiilor cu toate ţările socialiste, intensificării colaborării cu toate statele care au pornit pe calea dezvoltării independente, precum şi cu ţările capitaliste dezvoltate, în spiritul coexistenţei paşnice.



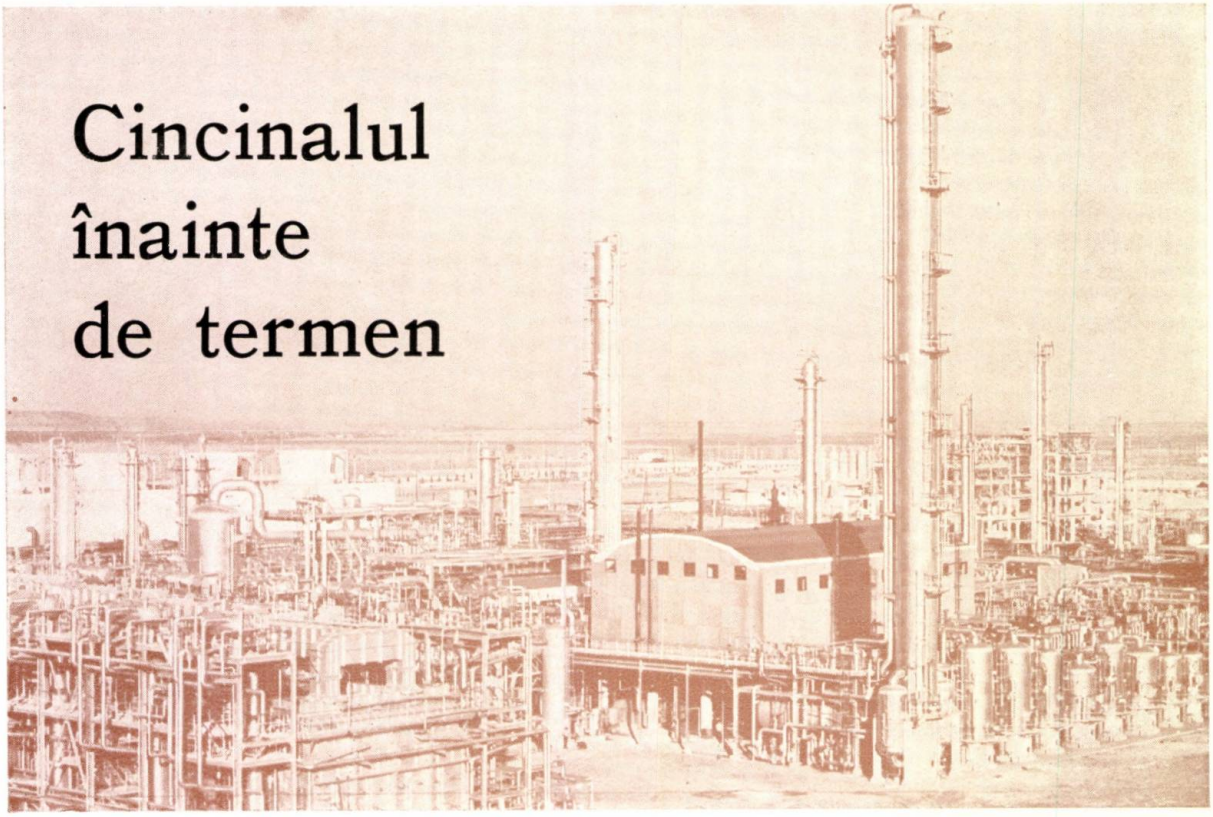
Dinamica producţiei globale a industriei chimice

România întreţine relaţii diplomatice şi consulare cu 106 state şi dezvoltă schimburi economice şi de cooperare cu 110 state; înseşi aceste date vorbesc despre amploarea activităţii desfăşurate de partidul şi statul nostru pe plan internaţional. La baza tuturor relaţiilor sale internaţionale România aşează principiile deplinei egalităţi în drepturi, respectul independenţei şi suveranităţii naţionale, neamestecul în treburile interne, avantajului reciproc, renunţare la forţă şi la ameninţarea cu forţa în soluţionarea problemelor litigioase dintre state.

Datorită acestor principii pe care România le-a respectat întotdeauna, prestigiul internaţional al ţării noastre a crescut continuu de-a lungul celor 25 de ani, azi ţara noastră fiind chemată să-şi dea aportul în cele mai deosebite ocazii pe care viaţa internaţională le pune în faţa naţiunilor. Printre ultimile acţiuni de prestigiu a politicii externe a ţării noastre este activitatea sa fructuoasă depusă în favoarea convocării conferinţei pentru securitatea europeană. Acest fapt va conduce la crearea unui climat mai favorabil pentru colaborarea între toate statele europene indiferent de orînduirea socială care le guvernează. Acest lucru are o deosebită importanţă dacă ţinem seamă că focarele celor două războaie mondiale care au costat viaţa a milioane şi milioane de oameni şi-au avut cauzele tocmai în neînţelegerile care au dominat viaţa politică şi economică a bătrînului continent. Participarea României la această importantă acţiune internaţională încununează în mod strălucit politica externă a României, rod nemijlocit al politicii Partidului Comunist Român.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

Cincinalul înainte de termen



REZULTATE VALOROASE OBȚINUTE ÎN MAREA ÎNTRECERE SOCIALISTĂ

Tot mai numeroase și semnificative sînt înfăptuirile în cadrul marii întreceri socialiste care atestă avîntul colectivelor din unitățile chimice pentru realizarea sarcinilor actualului cincinal înainte de termen.

Pentru a realiza producții sporite, cu aceleași instalații, chimiștii de la Borzești se străduiesc să pună în valoare toate rezervele interne de care dispun. Eforturile se îndreaptă spre obținerea, în aceleași instalații, a unor producții de trei ori mai mari decît cele prevăzute inițial în proiecte. Acest lucru se realizează prin modernizarea principalelor utilaje și prin îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație, cu forțe proprii, prin autodotare. Cîteva exemple sînt edificatoare. La uzina chimică, în secția de electroliză au fost reamplasate o serie de utilaje, iar în spațiul liber s-a montat o nouă linie de fabricație. Aceasta a permis obținerea în plus a unei mari cantități de hipoclorit de sodiu. Lucrări asemănătoare s-au făcut și la instalațiile pentru producerea acidului monocloracetic, triclor-etilenei, erbicidului 2,4 D.

Prospectarea și punerea în valoare a unor importante rezerve interne s-a materializat în creșterea capacităților de producție la unele instalații ceea ce a condus la obținerea la Grupul industrial de petrochimie—Borzești, în trei trimestre din acest an, a unei producții globale suplimentare de 70 608 000 lei și a unei producții marfă, peste prevederile planului de 62 000 000 lei.

Analiza temeinică a posibilităților fiecărui loc de muncă, relevă posibilități mari de scurtare a timpului pentru realizarea planului. Un exemplu concludent în această privință îl reprezintă instalația H.C.H. din cadrul Uzinei chimice—Borzești. Aprovizionarea ritmică și în cantități sporite cu benzen și materiale de întreținere, împreună cu activitatea susținută a fiecărui salariat, pot determina ca planul fiecărui trimestru să fie realizat aici în numai două luni, iar cincinalul în 4 ani. Iată un angajament fondat pe fapte, care constituie un exemplu demn de urmat și de către alte colective din industria chimică.

★

La Ploiești a avut loc un eveniment deosebit și anume sărbătorirea împlinirii unui deceniu de la înființarea Combinatului petrochimic din Grupul industrial de petrochimie. Cu acest prilej a avut loc o importantă manifestare științifică omagială în cadrul căreia s-au susținut următoarele comunicări: „Cercetarea aplicată și colaborarea științifică"; „Aspecte ale dezvoltării uzinei petrochimice în cei 10 ani de activitate"; „Cercetarea uzinală în sprijinul producției". S-a subliniat aportul adus de combinat în realizarea angajamentelor din cadrul întrecerii socialiste. Încă de la mijlocul lunii octombrie s-a raportat îndeplinirea angajamentelor luate de petrochimiștii ploieșteni pe anul 1972. Graficele realizărilor au consemnat o producție globală suplimentară în valoare de peste 65 milioane lei, în timp ce la producția marfă fabricată depășirea a însumat aproape 67 milioane lei.

★

Hotărît să traducă în viață măsurile stabilite la Conferința Națională a partidului, colectivul Grupului industrial de chimie—Rm. Vîlcea întreprinde acțiuni menite să asigure ritmicitatea producției, eficiența economică cea mai ridicată. Pe această cale a fost concepută și aplicată o metodă modernă, de înaltă tehnicitate, pentru alimentarea rezervoarelor de saramură brută. Noul sistem de jgheaburi asigură eliminarea completă a avariilor datorită înlăturării depunerii cristalelor pe conducte. În acest fel se elimină stagnările în producție și se realizează însemnate economii. Apreciindu-se această metodă, ea a fost extinsă la Uzina de sodă nr. 3 și a fost prevăzută și în noul

proiect al instalațiilor pe care specialiștii români le execută peste hotare.

Tot în cadrul Grupului industrial de la Rm. Vîlcea a fost conceput și aplicat un sistem de înlocuire a barelor din aluminiu cu bare din cupru, la rotoarele electromotoarelor ce acționează centrifugele din secția clorosodice. De asemenea, s-a aplicat o metodă pentru echilibrarea rotoarelor la pompele tip KSB și s-a realizat un dispozitiv pentru extragerea gazelor din bobinele statoarelor de la electromotoarele cu putere de peste 30 kW reducîndu-se timpul de rebobinare și îmbunătățindu-se calitatea bobinărilor.

Printre alte realizări demne de remarcat la Rm. Vîlcea amintim: măsurile luate pentru ca instalația de purificare a sării să-și sporească capacitatea cu circa 20% și avansarea lucrărilor pentru intrarea la termen în funcțiune a Uzinei de sodă nr. 3.

★

Succese tot mai mari continuă să obțină colectivele de muncă ale Combinatului chimic—Craiova. Bilanțul revenit pe trei trimestre din acest an consemnează o depășire la producția globală de 2,5%, iar la productivitatea muncii un spor de 1,3%. În întrecerea care se desfășoară pentru realizarea cincinalului înainte de termen, au fost obținute rezultate deosebite de către colectivul fabricii de acetaldehidă. Aici s-a acumulat o bună experiență, devenind o tradiție ca planul să fie devansat lună de lună. Producția realizată pe nouă luni este mai mare ca a perioadei similare din anul 1971. Acest succes se datorește în mare parte bunei funcționări a fabricilor de acetilenă. Producția realizată în aceste instalații a fost tot mai mare, de calitate superioară.

Materializarea cu eficiență sporită a noilor studii interprinse pe linia mai bunei organizări a producției și a muncii constituie o preocupare constantă în acțiunea de îndeplinire a prevederilor cincinalului înainte de termen și la Combinatul de îngrășăminte azotoase—Piatra Neamț. Drept rezultat al acestor preocupări, în zece luni și jumătate din anul 1972, valoarea producției globale industriale realizate a fost mai mare cu 17 milioane lei decît cea planificată, iar la producția marfă sporul înregistrat s-a urcat la 14 milioane lei.

★

Rezultate deosebite obțin și colectivele de muncă din industria de medicamente. Astfel, încă de la începutul lunii octombrie chimiștii de la Fabrica de medicamente „Terapia" — Cluj au îndeplinit angajamentul de a da peste planul anual o producție globală în valoare de 11 milioane lei și un beneficiu peste plan de 4 milioane lei. În continuare, aici se aplică o serie de măsuri eficiente cum sînt: devansarea termenelor de punere în funcțiune a noilor secții, realizarea înainte de termen a parametrilor proiectați la secțiile intrate în producție, organizarea și programarea superioară a producției etc. Se estimează că, la finele actualului cincinal, producția fabricii să se dubleze față de nivelul anului 1972.

La o altă unitate din sector, Uzina de medicamente — București, eforturile îndreptate spre utilizarea mai bună a potențialului tehnic și a timpului de lucru s-au materializat în realizarea, înainte de termen, a sarcinilor de plan, la indicatorii producției globale și marfă pe zece luni ale anului. Aceste succese cît și valorificarea unor noi resurse de sporire a randamentului productiv au permis colectivului uzinei să-și asume noi sarcini, mobilizatoare. Se estimează astfel că bilanțul anului 1972 să fie deosebit de bogat. Se vor obține suplimentar 100 milioane lei la producția globală și marfă, cu 35 milioane peste angajamentul asumat în întrecere. Pînă la finele anului se prelimină realizarea unei producții peste plan, în valoare de circa 73 milioane lei.

În fruntea întrecerii socialiste ce se desfășoară la Uzina de produse sodice—Ocna Mureș se află chimiștii, lăcătușii, mecanicii și electricienii secției a III-a. Acest colectiv de muncă a reușit, datorită măsurilor organizatorice luate, să realizeze pînă la finele trimestrului III o producție suplimentară de sodă caustică. În ceea ce privește condițiile trebuie să menționăm că prin organizarea judicioasă a muncii, prin aplicarea în viață a studiilor întreprinse de corpul tehnic al uzinei, s-a ajuns ca unele utilaje cheie din această secție, cum sînt aparatele EV și DER să funcționeze cu un plus de 15—30% peste parametrii proiectați, atingînd cel mai înalt indice de utilizare din istoria uzinei, concurînd prin aceasta cu alte uzine pe plan mondial.

O atenție deosebită se acordă permanent dării în funcțiune a noilor obiective industriale. La Combinatul chimic—Făgăraș au intrat în producție noile instalații pentru fabricarea rășinilor fenol formaldehidice și a bachelitei iar la Combinatul chimic—Victoria a fost mărită capacitatea secției de clei.

Dintre noile produse chimice obținute în ultimul timp remarcăm detergentul de uz casnic și gospodăresc, cu spumare reglabilă în funcție de cantitatea și temperatura lichidului cu care se amestecă, produs la Fabrica de detergenți din Timișoara. Noul detergent poate fi folosit pentru spălatul țesăturilor și a tricotajelor din fire vegetale și sintetice, pentru curățirea obiectelor cu suprafețe lucioase, din ceramică, metal, sticlă etc.

★

Pe plan organizatoric o atenție sporită se acordă apropierii cercetării de învățămînt și de producție. În acest sens, pe platforma uzinei chimice „Azur" din Timișoara a început construcția unei hale industriale care va cuprinde mai multe stații-pilot destinate activității de învățămînt, cercetare științifică aplicativă a studenților și cadrelor didactice de la Facultatea de Chimie industrială a institutului politehnic „Traian Vuia" din localitate. Noua bază de cercetare și de pregătire tehnico-productivă a viitorilor ingineri chimiști, la construcția căreia participă și studenți ai politehnicii timișorene, se va încadra în fluxul industrial al uzinei „Azur", fiind de pe acum profilată pe unele produse care vor înlocui pe cele similare provenite din import.

Tot aici vor fi trecute din faza de laborator în cea de producție industrială diferite teme de cercetare rezolvate de cadre didactice și studenți. Întreaga activitate științifică și tehnico-productivă ce se va desfășura în marea unitate industrială va fi asigurată de cadre didactice și studenți.

Dar chimia timișoreană este onorată și de activitatea prestigioasă a proiectanților filialei IPROSIN, care printr-o proiectare judicioasă au economisit în trimestrul III al acestui an 750 000 lei, 7 t oțel beton, 25 m^3 cherestrea, 15 t ciment. În trimestrul IV specialiștii filialei sînt angajați să reducă valorile de construcții montaj tot cu 750 000 lei, iar consumul diferitelor materiale utilizate de proiectele în execuție cu 75 t la metal, 100 t la ciment, 25 m^3 la lemn, 3000 m la cabluri electrice. Totodată va fi redus și timpul de realizare a proiectelor de execuție și a studiilor tehnico-economice în medie cu două zile.

Un sprijin efectiv în realizarea sarcinilor de producție dau unităților din sector colectivele Uzinei de utilaj chimic din Făgăraș care produce o gamă tot mai largă de utilaje, în special coloane, recipiente, reactoare, pompe ș.a. În cursul acestui an gama produselor UUCF a fost completată cu 7 noi tipodimensiuni cu debite între 100 și 200 m^3 pe oră. Este în curs de realizare prima tipodimensiune de pompă emailată, urmînd ca din anul 1973 acest produs să se obțină pe scară industrială. O altă realizare de dată recentă o constituie ventilatoarele centrifugale din PVC cu debite între 1500 m^3 și 10 000 m^3 pe oră. Primele ventilatoare de acest gen care prezintă avantaje evidente față de ventilatoarele metalice, au fost livrate uzinei „Colorom"—Codlea și ele dau rezultate foarte bune. O altă creație prestigioasă a colectivului de la Făgăraș o constituie reactoarele emailate, destinate și ele mediilor puternic corozive, unde oțelurile inoxidabile sînt mai puțin eficiente. După primele reactoare de acest fel, cele de 3000 l, colectivul uzinei a realizat reactoare de mare capacitate, respectiv de 6000 l și 8000 l, ultimele destinate Platformei chimice—Borzești și Uzinei chimice din Turda. Fermentatoarele de 50 m^3 din oțel inoxidabil, comandate de Fabrica de antibiotice din Iași, se execută la Făgăraș tot pentru prima dată în țara noastră.

● ● ●

TÎRGUL INTERNAȚIONAL BUCUREȘTI 1972

Între 16—24 octombrie 1972 a fost organizată, în complexul expozițional din Piața Scînteii, cea de-a II-a ediție a Tîrgului Internațional—București.

Suprafața totală de expunere a fost de circa 70 000 m^2 din care circa jumătate a revenit României, care, în calitate de țară gazdă, a fost principalul expozant al tîrgului.

Alături de România, la actuala ediție a tîrgului au luat parte cu expoziții colective: Anglia, Austria, Belgia, Bulgaria, Cehoslovacia, Chile, R.P.D. Coreeană, Cuba, Danemarca, Elveția, R. D. Germană, R.F. a Germaniei, Irlanda, Israel, Italia, Iugoslavia, Japonia, Olanda, Polonia, S.U.A., Ungaria, și U.R.S.S.

Au participat de asemenea cu standuri independente 109 firme din Anglia, Austria, Elveția, Franța, R. F. a Germaniei, Liechtenstein, Luxemburg, Italia, Japonia, Olanda și Suedia.

Prezența la tîrg a 26 de state din patru continente ale lumii demonstrează larga adeziune de care se bucură această prestigioasă manifestare a tehnicii mondiale găzduită de țara noastră.

Numărul mare de expozanți, 943 de firme de peste hotare, cu 215 mai multe ca la prima ediție inaugurală, demonstrează interesul cu care țările și firmele din diferite țări ale lumii au răspuns invitației Camerei de Comerț a țării noastre. Prin prezența unui număr mare de specialiști și oameni de afaceri, Tîrgul de la București s-a afirmat ca un centru de confruntare a realizărilor din importante domenii ale tehnicii și științei contemporane, de colaborare pentru specialiști și oameni de afaceri, reprezentînd totodată o expresie grăitoare a participării României socialiste la diviziunea internațională a muncii, la dezvoltarea colaborării și cooperării economice cu alte țări.

Cea de a II-a ediție a Tîrgului a avut un profil bine conturat, încadrîndu-se în categoria tîrgurilor specializate, fiind axat pe prezentarea de produse din domeniile mașinilor-unelte, mecanicii fine, electronicii și electrotehnicii, energeticii și metalurgiei.

La această ediție a Tîrgului, țara noastră a participat cu 156 firme ilustrînd în mod convingător dinamismul economiei noastre, succesele obținute de industria constructoare de mașini, care realizează o gamă variată de produse la nivelul tehnicii mondiale.

Inaugurarea celei de a II-a ediții a Tîrgului internațional—București a avut loc în prezența tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU, președintele Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România, și a celorlalți conducători de partid și de stat. Au participat de asemenea membrii ai C.C. al P.C.R., ai Consiliului de Stat și ai guvernului, conducători de instituții centrale și organizații obștești, reprezentanți ai depar-

tamentelor economice şi ai centralelor industriale, ai unor uzine şi mari unităţi, întreprinderilor de comerţ exterior, numeroşi specialişti.

Au fost prezenţi şefii delegaţiilor guvernamentale, reprezentanţi ai statelor şi firmelor participante, specialişti din numeroase ţări ale lumii, şefii misiunilor diplomatice acreditaţi la Bucureşti şi alţi membrii ai corpului diplomatic.

După salutul adresat de tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU şefilor delegaţiilor guvernamentale de peste hotare, reprezentanţilor celorlalte state participante la tîrg, precum şi şefilor misiunilor diplomatice, a luat cuvîntul tovarăşul **Gheorghe Cioară**, primarul general al capitalei, care a spus printre altele:

„Sîntem bucuroşi să constatăm că, devenind gazda unui număr din ce în ce mai mare de manifestări internaţionale, atît pe plan economic, cît şi în domeniul cercetării ştiinţifice sau al activităţii social-culturale, Bucureştiul îşi afirmă participarea sa activă la dezvoltarea colaborării internaţionale".

În continuare a luat cuvîntul tov. **Ion Păţan**, vicepreşedinte al Consiliului de Miniştri, ministrul comerţului exterior, care a spus printre altele: „Pe măsura sporirii potenţialului nostru tehnic şi industrial, a creşterii colaborării noastre economice cu străinătatea, oraşul Bucureşti devine tot mai frecvent un loc tradiţional de întîlnire între producătorii şi oamenii de afaceri din numeroase ţări. Aceasta se datorează în bună măsură rolului activ pe care România îl joacă în viaţa internaţională, preocupărilor sale neobosite pentru promovarea colaborării între toate ţările pe baza egalităţii şi avantajului reciproc, a respectării suveranităţii şi independenţei naţionale.

Ţara noastră continuă să-şi multiplice eforturile în direcţia accelerării dezvoltării sale economice şi sociale, considerînd că progresul cooperării internaţionale este nemijlocit legat de progresul fiecărei ţări în parte, de sporirea permanentă a resurselor economice angajate în schimbul mondial de valori materiale şi spirituale".

În cadrul celei de a II-a ediţii a Tîrgului, ţara noastră a prezentat peste 1 500 de categorii de exponate, care au reprezentat cele mai noi realizări ale ştiinţei şi tehnicii româneşti.

Prezenţa masivă a construcţiei de maşini din România la această a II-a ediţie a TIB, este susţinută de realizări de prestigiu, rod al creaţiei noastre inginereşti.

Sînt prezente agregate, maşini-unelte de mare precizie, majoritatea cu un grad înalt de automatizare, echipamente pentru transmiterea datelor, noi tipuri de elemente şi instalaţii de automatizare şi circuite integrate pentru diferite domenii industriale, aparataj de reglat electronic, aparataj optic şi aparataj medical, instalaţii de foraj cu comenzi pneumatice, autobasculante cu o capacitate de încărcare de 10—30 tone, autoturisme de teren, utilaje pentru industria chimică şi petrochimică.

În extinderea exportului românesc un loc tot mai însemnat îl va deţine furnizarea de sisteme complexe, utilaje sub formă de linii tehnologice sau de linii de montaj, licenţe şi proiecte, cu efectuarea de consulting-engineering, construcţii montaj şi prestării de servicii pentru partenerii de peste hotare. La exportul de instalaţii complexe vor fi incorporate în tot mai mare măsură tehnologii proprii.

Înaltul nivel tehnic al exponatelor este rezultatul realizărilor obţinute de colectivele de cercetări, proiectanţi, muncitori, ingineri, tehnicieni din industria constructoare de maşini şi din cercetarea ştiinţifică în domeniul diversificării producţiei, înfăptuirii hotărîrilor Congresului al X-lea şi Conferinţei Naţionale a Partidului.

Printre ţările expozante în domeniul chimiei au fost: **U.R.S.S.**, care a prezentat printre altele prin societatea unională „Tehmaşexport", utilaje pentru industria chimică. În standuri sînt prezentate pe larg pompe şi compresoare cu diverse destinaţii, de remarcat o pompă orizontală reglabilă cu trei pistoane, plonjoare pentru pomparea soluţiilor de carbonat de amoniu, o pompă orizontală de încălzire pentru pomparea lichidelor pure neagresive (parafină, uleiuri minerale), un compresor cu aer pentru instalaţiile de compresoare staţionare care alimentează cu aer comprimat dispozitivele pneumatice şi alte utilaje.

Tema colaborării economice, tehnico-ştiinţifice şi culturale dintre U.R.S.S. şi România, precum şi a traducerii în viaţă a Programului complex al CAER, a fost una din temele centrale ale expoziţiei sovietice de la Tîrgul internaţional.

R.S.C. a fost prezentă la tîrg printre alte utilaje de înalt nivel tehnic cu pompe de înaltă presiune pentru industria chimică, fotoanalizoare, aparate neutronice pentru măsurarea umidităţii şi densităţii, filtre de material plastic etc.

R.P. Polonă a expus articole fotochimice, instalaţii pentru colorizarea apei, armături antiacide şi antiexplozive pentru industria chimică şi minieră. De asemenea au fost prezentate modele de instalaţii pentru ventilaţie şi curăţirea prafului, instalaţii de galvanizare şi lăcuiri, aparate de laborator; între altele, cîntare de precizie şi analitică, pompe de vid, precum şi aparataj nuclear şi dozimetric.

R. D. Germană prin cele 8 firme de comerţ exterior a prezentat la tîrg exponate de înalt nivel tehnico-ştiinţific care constituie realizări de vîrf pe plan mondial.

De menţionat aparatul de măsurat conductibilitatea termică **Mescalyt** distins cu medalia de aur la tîrgul de la Leipzig. Printre altele au mai fost expuse: aparataj ştiinţific, microscoape multilateral utilizabile, produse ale tehnicii aerului şi a frigului, pompe şi compresoare, aparataj pentru încercarea materialelor, dispozitive moderne de cîntărit.

R. P. D. Coreeană, participantă pentru prima oară la tîrg, a expus printre altele şi produse chimice, ca, de exemplu: fibre vinalon de tip bumbac, bicarbonat de sodiu, hexacloran, materiale de construcţii, ca: ciment, faianţă, mozaic etc.

R. P. Ungară a fost prezentă printre altele cu aparate de măsură şi control, utilaje de mare precizie pentru prelucrarea materialelor plastice etc.

În cadrul pavilionului **Belgian** au fost expuse printre altele instalaţii de încălzire de climatizare, refrigerare şi ventilaţie, precum şi un grup de umidificare şi un filtru electrostatic executate în colaborare cu ţara noastră.

Participantă la tîrg, **Japonia** a prezentat traductoare electronice pentru măsurarea temperaturilor,

presiunilor, debitelor, nivelelor etc., executate în colaborare cu Fabrica de elemente de automatizare din București.

În standul organizat de **Danemarca,** industria chimică a fost reprezentată printre altele de instalații de uscare prin pulverizare și de uscare prin fluidizare de instrumente de măsură electrochimice, instrumente de laborator și diferite produse chimice.

Irlanda a fost prezentă pentru prima dată la Tîrgul Internațional—București cu un stand național la care au participat 17 întreprinderi industriale irlandeze.

Printre alte exponate au fost expuse produse chimice de curățat și utilaje de curățire sub înaltă presiune pentru utilizare în industrie, aparate pentru cromatografia gazelor, analizoare de gaze, sisteme de prelucrare a datelor pentru uzul laboratoarelor de cercetări chimice etc.

Concomitent cu activitatea comercială în perioada premergătoare și în timpul desfășurării tîrgului au avut loc diferite forme de manifestări, ca: zile naționale, conferințe de presă, conferințe și simpozioane tehnice, discuții la mese rotunde între specialiști, prezentări de filme de specialitate etc.

Organizarea celei de-a II-a ediții a Tîrgului Internațional—București a contribuit la promovarea schimbului mondial de valori materiale, la dezvoltarea cooperării economice și tehnico-științifice, la extinderea relațiilor economice între state, baza trainică pentru colaborare pașnică între popoare, expresie a politicii externe a României de dezvoltare a colaborării și cooperării economice internaționale.

CRONICĂ

10 ANI DE PETROCHIMIE: 1962—1972

În zilele de 21 și 22 octombrie 1972, a avut loc la Ploiești Simpozionul dedicat celei de a X-a aniversări a înființării Combinatului petrochimic din Grupul industrial de petrochimie — Ploiești.

Avînd ca temă generală „Cercetarea uzinală în sprijinul producției", simpozionul a reunit personalități de seamă ale vieții științifice românești, din cadrul Academiei R.S. România, al institutelor de învățămînt superior, al institutelor de cercetare din București, Iași, Timișoara, Cluj, specialiști din unitățile industriale din țară.

Cuvîntul de deschidere a simpozionului a fost rostit de ing. Adrian Stoica, directorul general al Grupului Industrial Petrochimic care a salutat prezența oaspeților la această sesiune și a arătat însemnătatea acestei manifestări. A urmat apoi o amplă și interesantă expunere „Cercetarea aplicativă și colaborarea științifică", prezentată de către acad. prof. dr. doc. *I. G. Murgulescu*, referitoare la direcțiile de dezvoltare a cercetării științifice în chimie și tehnologie, corelarea și interdependența dintre cercetarea fundamentală și aplicativă, pe de o parte și tehnologie, pe de altă parte. O parte importantă a conferinței a fost rezervată problemelor de colaborare în cercetarea științifică, economiei și finanțării cercetării științifice și metodelor de finalizare a muncii de cercetare științifică. Ing. *C. Roncea*, director tehnic al Grupului industrial petrochimic, a înfățișat apoi „Aspecte ale dezvoltării Uzinei petrochimice în cei 10 ani de activitate". În continuare a fost vizionat un film, care a prezentat etapele de dezvoltare a Combinatului petrochimic și a fost vizitat Combinatul.

La ședința de închidere a simpozionului a luat parte tov. ing. *Mihail Florescu*, ministrul industriei chimice, care a felicitat colectivul din cadrul G. I. P. pentru rezultatele obținute în cei 10 ani care au trecut, și a dat unele îndrumări privind desfășurarea activității în viitor.

La sesiunea de comunicări care a urmat au fost prezentate, în cadrul celor 3 secții, 44 de lucrări științifice din domeniul chimiei și petrochimiei, susținute de cercetători din institutele din învățămînt superior, institute de cercetare, din unități industriale din țară și de specialiști din Grupul industrial de petrochimie. Lucrările secțiilor au fost conduse de prof. dr. doc. *Ostrogovici* — Timișoara, prof. dr. doc. *I. V. Nicolescu*, prof. dr. *C. Pintilie*, (A S E), prof. dr. doc. *O. Radovici*, care au participat și cu lucrări interesante. S-au prezentat lucrări din domeniile: catalizatori și procese catalitice, analiză și controlul fabricației, materiale plastice și coroziune, domenii de activitate specifice proceselor de pe platforma industrială respectivă și lucrări cu profil tehnico-economic, probleme de economie, organizare și planificare a industriei petrochimice.

Se remarcă lucrările Centrului de chimie fizică din București, referitoare la cinetica unor procese chimice susceptibile de a deschide perspective pentru aplicații industriale *(I. G. Murgulescu* și colab.), (oxidarea metanului); lucrările de caracterizarea catalizatorilor *(I. V. Nicolescu* și colab.) precum și „transalchilarea catalitică — colectiv *Pop Grigore* G.I.P., lucrările de cercetare tehnologică din domeniul petrochimiei elaborate de colectivele de cercetători de la institutul Petrochim" — Ploiești și de către colectivele de la Grupul industrial de petrochimie — Ploiești „polietilena fără volatile". De asemenea, lucrările de analiză și controlul fabricației prezentate s-au ridicat calitativ și ca importanță la un nivel superior, de exemplu, lucrarea „Analiza cromatografică a produselor rezultate la fabricarea hidroperoxidului de cumen" — *(prof. I. Suciu)*, pe baza căreia s-a îmbunătățit procesul tehnologic respectiv, lucrările referitoare la valorificarea unor produși secundari din secțiile petrochimice ale grupului — lucrarea: „Valorificarea reziduurilor provenite la fabricarea fenolacetonci, colectiv *L. Csomontanyi*.

În secția în care s-au prezentat lucrări referitoare la conducerea, planificarea și organizarea întreprinderilor au expus lucrări interesante colectivul de la A S E (prof. *C. Pintilie)* și economiști de la G.I.P.; dintre ele, unele lucrări, ca, de exemplu, „Perfecționarea metodelor de gestiune (colectiv *C. Pintilie)*, studii de marketing referitoare la pătrunderea produselor petrochimice pe piețe internaționale (colectiv *I. Cepoiu*, G.I.P.), „factorii care determină creșterea eficienței economice a fabricației fenol — acetonei" (colectiv *M. Vasilescu* G.I.P., „elaborarea unui sistem de gestiune și informare a producției G.I.P." (colectiv *C. Vasile* G.I.P. și *Gh. Baldur* de la Centrul de calcul și cibernetică economică — București) s-au bucurat de aprecieri din partea specialiștilor prezenți și au solicitat discuții ample.

Discuțiile purtate pe marginea comunicărilor, precum și cele organizate la mese rotunde au contribuit la lărgirea schimbului de cunoștințe dintre specialiștii diferitelor instituții din țară privind aplicarea cercetării științifice în producție.

I. Muja și I. Zugrăvescu

ASPECTE TERMODINAMICE ALE PROCESULUI DE ALCHILARE A PSEUDOCUMENULUI CU OLEFINE

În ultimii ani, chimizarea polimetilbenzenilor a cunoscut un remarcabil progres. Dianhidrida acidului pirometilic, monomer folosit în fabricarea polimerilor termostabili de tip poliimidic [1], se sintetizează prin oxidarea catalitică cu aer în prezența a V_2O_5 a 1,2,4,5-tetraalchilbenzenilor.

Materia primă pentru sinteza acestor intermediari o poate constitui 1,2,4-trimetilbenzenul (pseudocumen), care se găsește în cantități apreciabile în fracțiunea aromatică C_9 de la reformarea catalitică. Această hidrocarbură, datorită unei reactivități superioare în comparație cu cea a xilenilor, poate duce, prin alchilare cu olefine, la 1,2,4-trimetil-5-alchilbenzen, cu realizarea unor randamente și selectivități avantajoase.

Reacția de alchilare a pseudocumenului este însoțită de reacții de izomerizare și disproporționare, care sînt activate de același catalizator. Tratarea termodinamică numai a reacției de alchilare ar avea drept rezultat alegerea unor ipoteze de lucru, care ar duce în final la interpretări și concluzii eronate.

S-a considerat ca fiind necesară studierea termodinamică a acestui complex de reacții, care realizează procesul de alchilare a pseudocumenului, cu intenția de a ajunge la conversii, randamente și selectivități superioare prin îndrumarea cercetărilor experimentale pe baza rezultatelor calculelor termodinamice.

Principalele date de ordin termodinamic privind acești intermediari, necesare pentru a prevedea echilibrul de reacție și pentru a evalua posibilitățile termodinamice de desfășurare a procesului de alchilare, lipsesc din literatura de specialitate.

Metoda folosită în această lucrare pentru estimarea ca funcții continue de temperatură a principalelor funcții termodinamice ale hidrocarburilor participante la proces se bazează pe principiul aditivității incrementilor de grup.

Estimarea căldurilor de formare și de reacție

Metodele cunoscute pentru estimarea căldurii de formare [2] nu pot fi aplicate la calcularea acestei mărimi ca o funcție continuă într-un domeniu larg de temperatură. Cu ajutorul ecuației (1) s-au dezvoltat relații liniare între căldurile de formare și temperatură:

$$(\Delta H_f^0)_{T\,(\mathrm{comp})} \sum (H_f^0)_{\mathrm{Tg}Ai} + \sum \text{corecții} \qquad (1)$$

care pot fi reprezentate grafic ca niște drepte avînd ecuația generală:

$$(\Delta H_f^0)_T = A + BT \qquad (2)$$

Din datele raportate pentru o serie de fragmente structurale [4], Verma [3] a stabilit valorile constantelor A și B la diferite temperaturi (tabela 1).

Tabela 1

VALORILE CONSTANTELOR *A* ȘI *B* PENTRU FRAGMENTELE STRUCTURALE DE HIDROCARBURI PARAFINICE, OLEFINICE ȘI AROMATICE [3]

Fragmentu' structural	300–850°K		850–1500°K	
	A	B×10²	A	B×10²
$-CH_3$	—8,948	—0,436	—12,800	0,000
$-CH_2-$	—4,240	—0,235	—6,720	0,090
$-CH<$	—1,570	—0,095	—2,200	0,172
$>C<$	—0,650	0,425	—0,211	0,347
$=CH_2$	7,070	—0,295	4,599	—0,0114
$-HC=CH_2$	16,323	0,437	12,369	0,128
$>C=CH_2$	16,725	—0,150	15,837	0,038
	300—750°K			
$>CH$	3,678	—0,167	2,616	—0,016
$-C<$	5,437	0,037	5,279	0,058

Cu ajutorul acestor contribuții de grup s-au dedus ecuațiile liniare (2) pentru: C_2H_4, C_3H_6, i-C_4H_8, $Me_4C_6H_2$, $EtMe_3C_6H_2$, i-$PrMe_3C_6H_2$ și t-$BuMe_3C_6H_2$, intervalul de temperaturi ales fiind 300—800°K. Valorile obținute pentru căldurile de formare a acestor hidrocarburi sînt prezentate în tabela 2.

Tabela 2

VALORILE CĂLDURILOR DE FORMARE A UNOR OLEFINE ȘI TETRAALCHILBENZENI, CALCULATE CU AJUTORUL CONTRIBUȚIILOR DE GRUP STABILIT DE VERMA [3]

T, °K	HIDROCARBURA						
	C_2H_4	C_3H_6	i-C_4H_8	$Me_4C_6H_2$	$EtMe_3C_6H_2$	i-$PrMe_3C_6H_2$	p-$BuMe_3C_6H_2$
	$(H_f^0)_T$ kcal/mol						
300	12,37	4,76	—4,24	—12,3	—17,2	—24,1	—32,1
400	11,78	3,88	—5,26	—14,23	—19,4	—26,5	—34,5
500	11,19	3,01	—6,28	—16,15	—21,5	—28,9	—36,9
600	10,70	2,14	—7,30	—18,1	—23,7	—31,3	—39,3
700	10,0	1,20	—8,31	—20	—25,6	—33,4	—41,5
800	9,42	0,40	—9,34	—21,85	—26,8	—35	—43,4

Valabilitatea metodei s-a verificat prin compararea cu valorile calculate prin metoda incrementilor

Tabela 3

CĂLDURILE REACȚIILOR DE ALCHILARE, IZOMERIZARE ȘI DISPROPORȚIONARE A PSEUDOCUMENULUI

Reacția	$(\Delta H_r^0)_T$, kcal/mol					
	300°K	400°K	500°K	600°K	700°K	800°K
$1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3 + C_2H_4 \rightleftarrows EtMe_3C_6H_2$	—26,2	—25,6	—25,4	—25,38	—25,3	—24,96
$1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3 + C_3H_6 \rightleftarrows i\text{-}PrMe_3C_6H_2$	—25,5	—24,78	—24,44	—24,3	—24,3	—24,1
$1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3 + i\text{-}C_4H_8 \rightleftarrows tBuMe_3C_6H_2$	—24,5	—23,65	—23,16	—22,98	—22,91	—22,8
$2\times 1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3 \rightleftarrows Me_4C_6H_2 + 1,4\text{-}Me_2C_6H_4$	—1,30	—0,73	— 0,55	— 0,50	—	—
$1,3,5\text{-}Me_3C_6H_3 \rightleftarrows 1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3$	+0,51	+0,59	+ 0,647	+ 0,67	+0,68	—
$1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3 \rightleftarrows 1,2,3\text{-}Me_3C_6H_3$	+1,04	+1,02	+ 1,0	+ 0,98	+0,97	+0,97
$1,2,3\text{-}Me_3C_6H_3 \rightleftarrows 1,3,5\text{-}Me_3C_6H_3$	—1,55	—1,61	— 1,64	— 1,65	—1,63	—

de grup, elaborată de F r a n k l i n [5], constatîndu-se o eroare care variază între 0,2 și 0,3 kcal.

Cu ajutorul acestor călduri de formare calculate și folosind datele din literatură referitoare la mărimea $(\Delta H_f^0)_T$ pentru izomerii $Me_3C_6H_3$, *p*-xilen [4], s-au dedus căldurile de reacție cu ajutorul regulii lui Hess. Valorile calculate pentru reacțiile de alchilare, izomerizare și disproporționare sînt prezentate în tabela 3.

Din valorile redate în tabelă rezultă exotermicitatea pronunțată a reacțiilor de alchilare, în timp ce reacțiile de disproporționare a pseudocumenului și de izomerizare a hemimelitenului la mezitilen au o exotermicitate foarte redusă. Spre deosebire de acestea, reacțiile de izomerizare a pseudocumenului și mezitilenului sînt slab endotermice.

Energiile libere Gibbs de formare și de reacție

Energia liberă Gibbs de formare pentru un compus A_i, considerat un gaz ideal în starea-standard, se calculează prin relația:

$$\Delta G_{fA_i}^0 = \sum_i^l n 1\Delta\, G_f^0 g A_i + \psi_{A_i} + RT \ln \sigma_{A_i} \qquad (3)$$

în care termenul $RT \ln \sigma_{A_i}$ este corecția de simetrie introdusă de F r a n k l i n [5], σ_{A_i} fiind numărul de simetrie pentru molecula A_i.

Stabilirea numărului de simetrie pentru fiecare participant la reacție devine o problemă dificilă. Mult mai practică și cu o precizie satisfăcătoare este estimarea energiilor Gibbs cu ajutorul relației liniare (4):

$$\Delta G_{f\,grup}^0 = A' + B'T \cdot 10^{-2} \qquad (4)$$

V a n K r e v e l e n [6] a calculat cu ajutorul relației (3) valorile constantelor A' și B' pentru fragmentele structurale parafinice, olefinice și aromatice. În valorile acestor constante sînt incluse și valorile corecțiilor atribuite simetriei.

Energiile libere Gibbs pentru formarea tetraalchilbenzenilor, tabela 5, s-au calculat prin însumarea energiilor libere de formare a fragmentelor structurale care sînt prezentate în tabela 4.

Tabela 4

VALORILE CONSTANTELOR A' ȘI B' PENTRU O SERIE DE FRAGMENTE STRUCTURALE [6]

Grupa structurală	300—600°K		600—1500°K	
	A'	B'	A'	B'
$-CH_3$	—10,943	2,215	—12,31	2,436
$-CH_2-$	—5,193	2,430	—5,830	2,544
$-CH<$	—0,705	2,910	—0,705	2,910
$>C<$	1,958	3,735	4,385	3,35
$>CH$	3,047	0,615	2,505	0,706
$-C<$	4,675	1,150	5,010	0,988

Tabela 5

ENERGIILE LIBERE GIBBS DE FORMARE A HIDROCARBURILOR PARTICIPANTE ÎN PROCESUL DE ALCHILARE A PSEUDOCUMENULUI

Hidrocarbura	ΔG_f^0, kcal/mol					
	300°K	400°K	500°K	600°K	800°K	1000°K
C_2H_4 [4]	16,28	17,67	19,94	20,91	24,49	28,24
C_3H_6 [4]	14,99	18,61	22,45	26,46	34,81	43,43
$i\text{-}C_4H_8$ [4]	14,17	20,36	26,79	33,42	47,08	61,04
$1,4\text{-}Me_2C_6H_4$ [4]	29,1	37,688	46,724	56,06	75,575	94,817
$1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3$ [4]	27,91	39,02	50,39	62,11	86,17	110,71
$1,3,5\text{-}Me_3C_6H_3$ [4]	28,177	39,558	51,233	63,237	87,90	113,04
$1,2,3\text{-}Me_3C_6H_3$ [4]	29,319	40,568	52,062	63,91	88,26	113,07
$Me_4C_6H_2$	26,2	39,89	54,55	68,27	96,9	126,8
$EtMe_6C_3H_2$	27,0	44,31	61,43	78,55	111,31	146,11
$i\text{-}PrMe_3C_6H_2$	28,0	47,61	66,42	85,83	126,73	167,69
$t\text{-}BuMe_3C_6H_2$	29,65	52,5	75,35	98,26	142,13	188,57

Energia liberă Gibbs a reacției pentru procesul chimic:

$$\sum_1^i a_i A_i \rightleftarrows \sum_1^j b_j B_j$$

Tabela 6

ENERGIILE LIBERE GIBBS ALE REACȚIILOR DE ALCHILARE, IZOMERIZARE ȘI DISPROPORȚIONARE A PSEUDOCUMENULUI

Reacția	$(\Delta G_r^0)_T$, kcal/mol					
	300°K	400°K	500°K	600°K	800°K	1000°K
1,2,4-$Me_3C_6H_3$ + C_2H_4 ⇄ Et$Me_3C_6H_2$	—17,19	—12,38	—8,90	—4,47	+0,65	+8,11
1,2,4-$Me_3C_6H_3$ + C_6H_3 ⇄ *i*-Pr$Me_3C_6H_2$	—14,90	—10,02	—6,42	—2,74	+5,74	+13,55
1,2,4$Me_3C_6H_3$ + *i*-C_4H_8 ⇄ t-Bu$Me_3C_6H_2$	—12,43	—6,76	—1,78	+2,73	+9,04	+16,97
2×1,2,4-$Me_3C_6H_3$ ⇄ $Me_4C_6H_2$+1,4-$Me_2C_6H_4$	— 0,52	—0,47	—0,47	+0,11	+0,13	+ 0,2
1,3,5-$Me_3C_6H_3$ ⇄ 1,2,4-$Me_3C_6H_3$	— 0,267	—0,548	—0,83	—1,127	—1,73	— 2,34
1,2,4-$Me_3C_6H_3$ ⇄ 1,2,3-$Me_3C_6H_3$	+ 1,40	+1,54	+1,67	+1,80	+2,09	+ 2,66
1,2,3-$Me_3C_6H_3$ ⇄ 1,3,5-$Me_3C_6H_3$	— 1,14	—1,01	—0,84	—0,68	—0,36	— 0,03

se poate calcula cu ajutorul relației:

$$\Delta G_r^0 = \sum_1^j b_j \Delta G_{fB_j}^0 - \sum_1^i a_i \Delta G_{fA_i}^0 \qquad (5)$$

În tabela 6 sînt prezentate valorile energiilor libere Gibbs ale reacțiilor de alchilare, izomerizare și disproporționare.

Din valorile prezentate rezultă temperaturile la care cele trei reacții de alchilare sînt posibile din punct de vedere termodinamic. Se constată o diferențiere între reacția de etilare, izopropilare și *terț*butilare a pseudocumenului, temperatura pînă la care acestea sînt termodinamic posibile scăzînd în ordinea:

$$Et > iPr > tBu$$

Variația constantelor de echilibru cu temperatura

Constantele de echilibru pentru reacțiile de alchilare a pseudocumenului cu olefine, disproporționare și izomerizare au fost calculate din energiile libere de reacție (tabela 6) folosind relația:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_r^0}{2{,}3\ RT} \qquad (6)$$

În tabela 7 se prezintă constantele de echilibru la temperaturile de 300, 400, 500, 600, 800 și 1000°K pentru reacțiile de etilare, izopropilare și *terț*butilare a pseudocumenului, iar în tabela 8 sînt redate constantele de echilibru la aceleași temperaturi pentru reacțiile de disproporționare și izomerizare.

Tabela 7

VARIAȚIA CONSTANTELOR DE ECHILIBRU CU TEMPERATURA PENTRU REACȚIILE DE ALCHILARE A PSEUDOCUMENULUI

T, °K	Reacția					
	etilare		izopropilare		*terț*butilare	
	$\lg K_p$	K_p	$\lg K_p$	K_p	$\lg K_p$	K_p
300	12,5	$3{,}16 \cdot 10^{12}$	10,87	$7{,}42 \cdot 10^{10}$	9,08	$1{,}2 \cdot 10^{9}$
400	6,72	$5{,}24 \cdot 10^{5}$	5,43	$2{,}69 \cdot 10^{5}$	3,74	$5{,}5 \cdot 10^{3}$
500	3,87	$7{,}4 \cdot 10^{3}$	2,79	$6{,}15 \cdot 10^{2}$	0,796	6,23
600	1,62	41,6	0,995	9,9	—0,967	0,176
800	—0,176	0,665	—1,56	0,0276	—2,46	0,00389
1000	—1,764	0,0172	—2,94	0,00114	—3,66	0,000219

Tabela 8

VARIAȚIA CONSTANTELOR DE ECHILIBRU CU TEMPERATURA PENTRU REACȚIILE DE DISPROPORȚIONARE ȘI IZOMERIZARE

T °K	Reacția							
	Disproporționare		1,3,5-TMB ⇄ 1,2,4-TMB		1,2,4-TMB ⇄ 1,2,3-TMB		1,2,3-TMB ⇄ 1,3,5-TMB	
	$\lg K_p$	K_p	$\lg K_p$	K_p	$\lg K_p$	K_p	$\lg K_p$	K_p
300	0,38	2,40	0,19	1,55	—1,02	0,095	0,836	6,8
400	0,25	1,80	0,298	1,985	—0,836	0,145	0,55	3,55
500	0,204	1,6	0,361	2,30	—0,725	0,188	0,366	2,31
600	—0,039	0,911	0,405	2,54	—0,652	0,223	+0,243	1,76
800	—0,035	0,9	0,470	2,95	—0,567	0,271	0,098	1,2
1000	—0,043	0,9	0,507	3,21	—0,513	0,307	0,0065	1,115

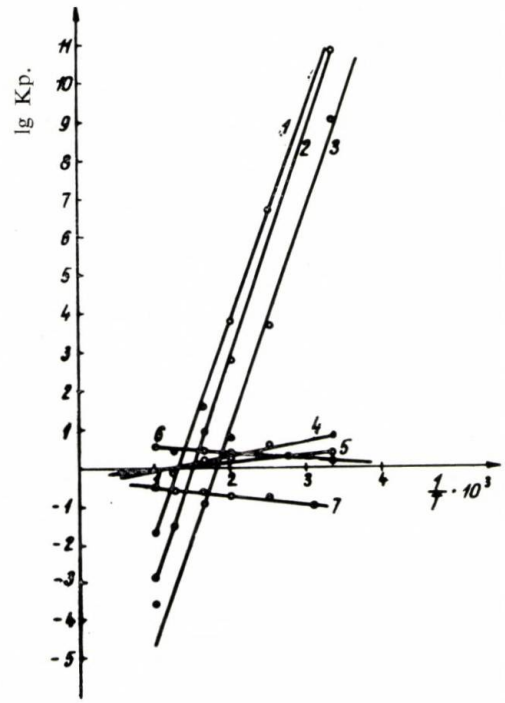


Fig. 1. Variația funcției $\lg K$ cu $\frac{1}{T}$:
1—$Mo_3C_6H_3 + C_2H_4 \rightleftarrows EtMe_3C_6H_2$;
2—$Me_3C_6H_3 + C_3H_6 \rightleftarrows iPrMe_3C_6H_2$;
3—$Me_3C_6H_3 + C_4H_8 \rightleftarrows t\text{-}BuMeC_6H_2$;
4—1,2,3,-TMB $\rightleftarrows$ 1,3,5-TMB;
5—2 (1,2,4-TMB) $\rightleftarrows Me_4C_6H_2 + Me_2C_6H_4$;
6—1,3,5-TMB $\rightleftarrows$ 1,2,4-TMB;
7—1,2,4-TMB $\leftrightarrows$ 1,2,3-TMB.

Constantele de echilibru ale reacțiilor de alchilare a pseudocumenului cu etenă, propenă și izobutenă scad o dată cu creșterea temperaturii. În intervalul 300—500°K constantele acestor reacții sînt mult mai mari decît constantele de echilibru al reacțiilor de disproporționare și izomerizare. Diferențierea reacțiilor ce realizează procesul de alchilare rezultă și din reprezentarea grafică a funcției:

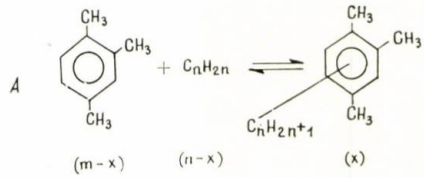
$$\lg K_p = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{(fig. 1)}$$

Astfel, se constată diferențe mari între coeficienții unghiulari ai dreptelor care redau variația acestei funcții cu $\frac{1}{T}$ pentru reacțiile de alchilare, pe de o parte, și reacțiile de izomerizare și disproporționare, pe de altă parte.

Calculul compoziției molare la echilibru

Reacții de alchilare

Dacă se notează cu x numărul de moli de $RMe_3C_6H_2$ rezultați, ($R = C_nH_{2n+1}$), cu m și n numărul de moli de $Me_3C_6H_3$ și C_nH_{2n}, atunci numărul total de moli la echilibru pentru reacția:



va fi:

$$N = m - x + n - x + x = m + n - x$$

Concentrațiile la echilibru din fiecare component se exprimă prin relațiile:

$$[Me_3C_6H_3] = \frac{m-x}{m+n-x} \cdot P_j! \quad [C_nH_{2n}] = \frac{n-x}{m+n-x} \cdot P$$

$$[C_n H_{2n+1}\ Me_3 C_6H_2] = \frac{x}{m+n-x} \cdot P$$

iar constanta de echilibru va fi:

$$K_p = \frac{\frac{x}{m+n-x} \cdot P}{\frac{m-x}{m+n-x} P \frac{n-x}{m+n-x} P} = \frac{x(m+n-x)}{(m-x)(n-x) \cdot P} \tag{7}$$

Notînd cu $r = \frac{m}{n}$ raportul molar al reactanților și după rezolvarea ecuației (7) în raport cu x, se obține:

$$x = \frac{r+1}{2} - \sqrt{\left(\frac{r+1}{2}\right)^2 - \frac{r\,PK_p}{PK_p+1}} \tag{8}$$

Urmărind variația lui x cu temperatura ($P = 1$ și $r = 1$) pentru reacțiile de etilare, izopropilare și *terț*butilare (fig. 2), se constată o scădere a acesteia cu creșterea temperaturii peste 400°K. Această

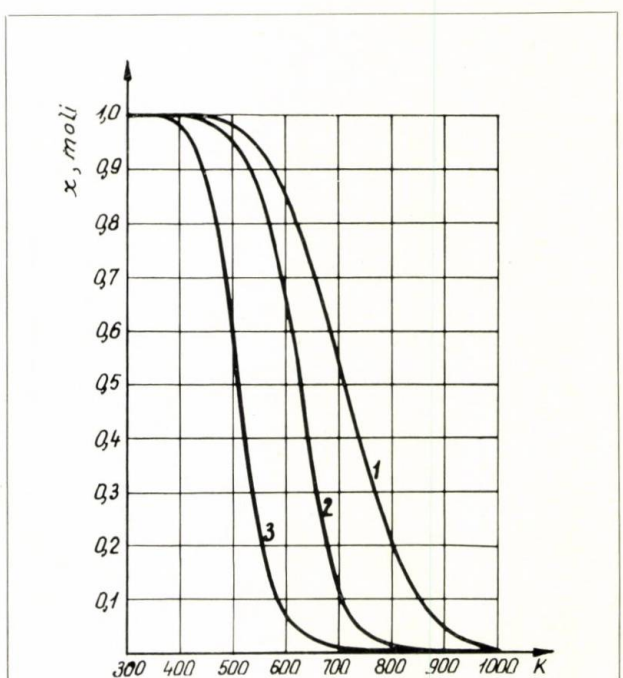


Fig. 2. Variația cu temperatura a conținutului de $RMe_3C_6H_2$ format la echilibru (x) (r=1, P=1):
1—R=C_2H_5; *2*—R=i.C_3H_7; *3*—R=t—C_4H_9

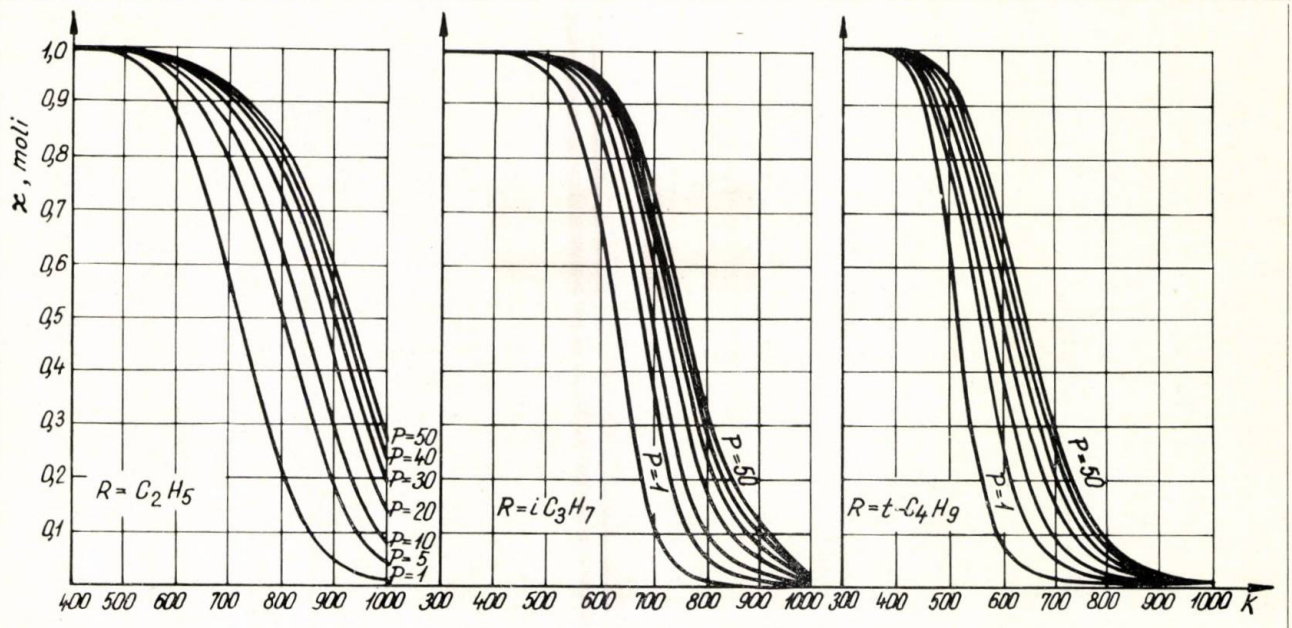


Fig. 3. Influența presiunii asupra conținutului de $RMe_3C_6H_2$ format la echilibru (x) pentru diferite temperaturi ($r = 1$).

scădere devine accentuată la peste 500°K, cînd C_nH_{2n+1} $Me_3C_6H_2$ se descompune în C_nH_{2n} și $Me_3C_6H_3$, astfel încît x devine nul la 1000°K la etilare, la 900°K la izopropilare și la 800°K la *terț*butilare.

Curbele din figura 3 redau influența pe care o exercită presiunea asupra variației cantității de etil-, izopropil și *terț*butiltrimetilbenzen cu temperatura. Creșterea presiunii are ca rezultat mărirea randamentului de R $Me_3C_6H_2$ la echilibru. Această influență a presiunii asupra compoziției la echilibru se accentuează o dată cu creșterea temperaturii peste 400°K.

O evoluție asemănătoare se constată și la influența exercitată de creșterea raportului molar al reactanților de la 1:1 la 5:1 (tabela 9). În intervalul 300—400°K influența parametrilor P și r asupra echilibrului celor trei reacții de alchilare este neînsemnată.

Reacții de izomerizare

Procesul de izomerizare a trimetilbenzenilor se produce după schema:

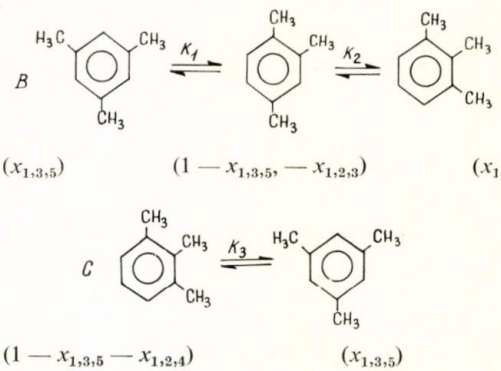


Tabela 9

INFLUENȚA RAPORTULUI MOLAR AL REACTANȚILOR (r) ASUPRA VARIAȚIEI LUI x CU TEMPERATURA

T°K	x moli								
	$EtMe_3C_6H_2$	*i*-$PrMe_3C_6H_2$	*t*-$BuMe_3C_6H_2$	$EtMe_3C_6H_2$	*i*-$PrMe_3C_6H_2$	*t*-$BuMe_3C_6H_2$	$EtMe_3C_6H_2$	*i*-$PrMe_3C_6H_2$	*t*-$BuMe_3C_6H_2$
	$r = 1:1$			$r = 2:1$			$r = 3:1$		
300	1,000	0,999	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
400	0,999	0,998	0,986	1,000	0,999	0,999	1,000	0,999	0,999
500	0,984	0,959	0,634	0,999	0,996	0,780	0,999	0,997	0,816
600	0,870	0,697	0,076	0,967	0,841	0,101	0,975	0,870	0,113
800	0,214	0,013	0,002	0,281	0,018	0,002	0,311	0,02	0,003
1000	0,008	0,0005	0,0001	0,011	0,0007	0,0001	0,012	0,0008	0,0001
	$r = 4:1$			$r = 5:1$					
300	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000			
400	1,000	1,000	0,999	1,000	0,999	0,999			
500	0,999	0,997	0,831	0,999	0,997	0,839			
600	0,977	0,882	0,120	0,979	0,888	0,125			
800	0,328	0,021	0,003	0,338	0,022	0,003			
1000	0,137	0,0009	0,0001	0,142	0,0009	0,0001			

Valorile celor trei constante de echilibru sînt:

$$K_1 = \frac{x_{1,2,4}}{x_{1,3,5}}\ ;\ K_2 = \frac{x_{1,2,3}}{x_{1,2,4}}\ ;\ K_3 = \frac{x_{1,3,5}}{x_{1,2,3}}$$

Efectuînd substituţiile necesare în ecuaţia:

$$x_{1,2,4} + x_{1,3,5} + x_{1,2,3} = 1 \qquad (9)$$

rezultă următoarele relaţii pentru calculul compoziţiei molare la echilibru:

$$x_{1,3,5} = \frac{K_3}{1 + K_3 + K_1 K_3}\ ;\ x_{1,2,3} = \frac{K_2}{1 + K_2 + K_2 K_3} \qquad (10)$$

Dependenţa fracţiilor molare la echilibru de pseudocumen, hemimetilen şi mezitilen, în funcţie de temperatură, este reprezentată în figura 4.

Concluzii

Constantele de echilibru ale reacţiilor de alchilare, respectiv randamentul la echilibru în $RMe_3C_6H_2$, scad cu creşterea temperaturii, care trebuie menţinută la o valoare mică, pentru a rezulta randamente maxime. În intervalul de temperatură 300—400°K, reacţiile de alchilare pot fi considerate practic ireversibile, constantele de echilibru fiind foarte mari.

Efectele termice ale reacţiilor de izomerizare şi disproporţionare sînt neînsemnate în comparaţie cu ale reacţiilor de alchilare. Valorile foarte mici ale constantelor de echilibru, cît şi variaţia mult mai lentă a acestora la creşterea temperaturii sînt caracteristice reacţiilor reversibile.

Raportul molar al reactanţilor (r) şi presiunea influenţează favorabil randamentul la echilibru, numai la temperaturi mai mari de 400°K, cînd, alături de $RMe_3C_6H_2$, rezultă şi $Me_3C_6H_3$ şi C_nH_{2n} din reacţia de descompunere.

Notaţii

T — temperatura;

C_p^0 — căldura molară la presiune constantă, cal/g. mol °K;

$\Delta H_{fgA_i}^0$ — căldura de formare a fragmentelor structurale care au dus la formarea compusului A_i în starea standard, cal/g. mol;

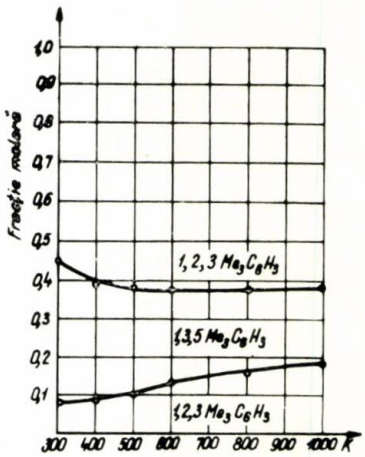


Fig. 4. Dependenţa de temperatură a compoziţiei de echilibru pentru izomerii trimetilbenzenului.

n 1 — numărul de fragmente gA_i care au dus la formarea compusului A_i;

$\Delta G_{fgA^i}^0$, $\Delta G_{fgB_j}^0$ — energia liberă Gibbs de formare a compuşilor A_i şi B_j în starea standard kcal/g.mol;

a_i, b_j — moli de A_i şi B_j;

ψA_i — factor de corecţie;

R — constanta lui Rydberg;

K_p — constanta de echilibru a reacţiei;

P — presiunea, atm.

Bibliografie

1. Zugrăvescu, I. Stoicescu-Crivetz, L. Polimeri heterociclici, Bucureşti, 1971, p. 32.
2. Anderson, J. W. Beyer, G. H. şi Watson, K. M. În: Natl. Petrol. News **36**, 1944, p. 476; Souders, M. Mathews, C. S. Hurd, C. O. În: Ind. Eng. Chem. **41**, 10371, 1949, p. 1048.
3. Verma, K. K. şi Doraiswamy, L. K. În: Ind. Eng. Fundamentals, **4**, 1965, p. 17.
4. Rossini F. D. Selected values of Properties of Hydrocarbons', 1947.
5. Franklin, J. L. În: Ind. Eng. Chem. **41**, 1949, p. 1070.
6. Janz, G. J. Thermodynamic Properties of Organic Compounds Academic Press, New York, 1967.

C. A. Cociaşu

Olefinele inferioare – materii prime pentru obţinerea izoprenului

Cererile tot mai mari de cauciuc poliizoprenic, cel mai apropiat ca structură şi proprietăţi fizico-mecanice de cauciucul natural, datorită dezvoltării mijloacelor de transport, cît şi altor cerinţe ale tehnicii moderne, au impus producerea lui pe scară industrială.

Cauciucul *cis*-1,4-poliizoprenic, obţinut prin polimerizarea monomerului cu catalizatori stereospecifici, prezintă unele avantaje faţă de cauciucul natural, lucru foarte important la fabricarea anvelopelor.

După prognozele unor specialişti, este posibil ca în acest deceniu cauciucul poliizoprenic să ocupe locul al doilea pe piaţa cauciucului sintetic [1].

Izoprenul se obţine industrial prin mai multe metode, în funcţie de materiile prime utilizate. Printre acestea, mai importante sînt:

— distilarea extractivă a fracţiunii C_3 (Japan Gas Chemical Company — Japonia, Japanese Geon Company Ltd — Japonia; BASF — R. F. a Germaniei);

— distilarea fracţionată a fracţiunii C_5 (International Synthetic Rubber Company Ltd — Anglia);

— dehidrogenarea catalitică a fracţiunii C_5 (Phillips Petroleum Company — SUA; Houdry — SUA; Shell Chemical Company — Anglia);

— dehidrogenarea oxidativă a metil-butenelor;

— sinteza din izobutenă şi formaldehidă (Institutul francez de petrol — Franţa; U.R.S.S.; Kuraray — Japonia; British Hydrocarbon Chemical — Anglia; British Petroleum Company — Anglia Bayer — R. F. a Germaniei etc.);

— sinteza din acetonă şi acetilenă (Snam — Progetti — Italia).

În ultimul deceniu atenţia producătorilor s-a îndreptat spre materiile prime produse de industria petrochimică în cantităţi mari şi la preţuri convenabile. Astfel, s-au elaborat metode de obţinere a izoprenului care utilizează ca materii prime olefinele inferioare (etena, propena, butena, izobutena), care au fost sau sînt pe cale de a fi industrializate în mai multe ţări.

Dimerizarea propenei

Primul patent pentru obţinerea izoprenului prin dimerizarea propenei datează din anul 1946 [2]. Începînd din anul 1961, în literatura de specialitate încep să se publice tot mai multe date în legătură cu dimerizarea propenei [3—8]. Obţinerea izoprenului prin dimerizarea propenei are loc în trei faze. Cei mai răspîndiţi catalizatori de dimerizare a propenei sînt sistemele de trialchilaluminiu [5, 9—14]. Reacţia de dimerizare a propenei în prezenţa triizopropilaluminiului (prima fază) se poate reprezenta sub forma:

$$(i\text{—}C_3H_2)_3Al + H_3C\text{—}CH{=}CH_2 \rightarrow H_3C\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH(CH_3)\text{—}CH_2\text{—}Al\,(i\text{—}C_3H_7)_2 \quad (1)$$

$$H_3C\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH(CH_3)\text{—}CH_2\text{—}Al\,(i\text{—}C_3H_7)_2 \rightarrow H_3C\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}C(CH_3){=}CH_2 + (i\text{—}C_3H_3)_2\,AlH \quad (2)$$

$$(i\text{—}C_3H_7)_2\,AlH + H_3C\text{—}CH{=}CH_2 \rightarrow (i\text{—}C_3H_7)_3Al \quad (3)$$

Întreruperea creşterii catenei se realizează cu nichelul coloidal din sistemul de reacţie sau deplasînd echilibrul reacţiilor (2) (3) în sensul dorit, prin asigurarea unui timp scurt de contact cu o zonă de temperatură înaltă (200—300°C) şi concentraţie mare de propenă.

F a r b e r o v şi colaboratorii [15] au calculat că reacţia de dimerizare a propenei în prezenţa trialchilaluminiului este aproximativ de ordinul unu faţă de propenă, iar energia de activare este de 14 kcal/mol.

Prin dimerizarea propenei în prezenţa sistemului catalitic format din trietilaluminiu şi clorură de aluminiu la temperatura de 200°C şi presiunea de 200 at, la o selectivitate de 88%, se obţine un amestec format din 17% metil-1-pentenă, 10% metil-2-pentenă, 43% hexenă, 30% 2-metil-2-pentenă [5].

Institutul francez de petrol a brevetat o metodă de dimerizare a propenei cu ajutorul unui sistem catalitic format din clorură de paladiu, diclorură de etilaluminiu şi trifenilstibiu [16]. La temperatura de 40°C şi la presiunea de 14—15 at se obţine un randament total de 58,5% dimer şi 30,8% oligomeri.

D a l i n şi colaboratorii [17] au studiat dimerizarea propenei în prezenţa unui catalizator format din sodiu depus pe carbonat de potasiu la temperatura de 140—170°C şi la presiune de 10 at.

F e l d b l i u m [18] a comunicat dimerizarea propenei în prezenţa unui sistem catalitic format din sesquiclorură de etilaluminiu ($Et_3Al_2Cl_3$) şi oleat de nichel.

B o g d a n o v i č şi colaboratorii [19] au realizat dimerizarea propenei în fază omogenă cu un sistem catalitic format din compuşi organici de nichel, fosfine organice sau halogenuri alumino-organice într-o instalaţie-pilot de 1 t/zi (fig. 1). Reactorul are

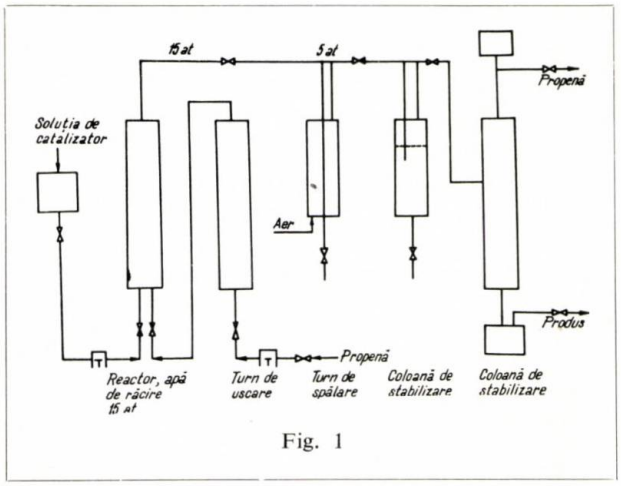


Fig. 1

15 m lungime și este de fapt o coloană cu pereții dubli, pentru răcire. Soluția de catalizator se injectează împreună cu propena pe la baza reactorului, la presiunea de 15 at. Temperatura crește în reactor de la 30 la 40°C. Produsele de reacție se separă la vîrful coloanei și apoi se reduce presiunea la 5 at. După trecerea prin coloanele de spălare, în care catalizatorul se neutralizează cu o soluție apoasă de alcalii, aer și apă, și printr-o coloană de decantare, amestecul de reacție este dirijat la o coloană de stabilizare, unde se separă produsele de dimerizare de propena nereacționată. Raportul reacției de dimerizare este de circa 10—15 kg produs/gNi/h, cu un consum de catalizator de 50 mg Ni/kg produs. În medie, circa 30 000 molecule de propenă sînt transformate de o moleculă de catalizator, la o trecere. Conversia este de circa 95%, obținîndu-se 88% dimeri, 10% trimeri și 1—2% tetrameri ai propenei.

California Research Corporation a brevetat [20—22] obținerea 4-metil-1-pentenei prin dimerizarea propenei cu ajutorul unui catalizator format din potasiu depus pe alumină, sau potasiu, rubidiu, cesiu depus pe silicați, ca, de exemplu, talcul [22]. Se lucrează la temperatura de 150°C și la presiunea de 42 at, obținîndu-se un randament de 87—93% alchene, din care 82—86% 4-metil-1-pentenă și 6% hexenă.

Ethyl Corporation [23] dimerizează propena la o presiune de 40—200 at în prezența unui catalizator de metal alcalin sau fluorură alcalină.

S h e l l (24) utilizează pentru dimerizarea propenei potasiu cu normal dodecilamină, acid stearic, mercaptan etc.

British Petroleum (25) lucrează, de exemplu, cu un sistem catalitic format din dietilzinc și potasiu metalic în benzen, în atmosferă inertă. Temperatura de lucru este de 160°C și presiunea de 200 at.

Numeroase firme, și în special Goodyear Tire and Rubber Company și Scientific Design, au brevetat numeroase metode de dimerizare a propenei [26—35], din care multe s-au finalizat într-un procedeu industrial. După unele patente ale lui Scientific Design Company [27, 28] dimerizarea propenei se realizează în sistem continuu la temperatura de 100—250°C și la presiuni de pînă la 280 at. Catalizatorul este format din 10—40% potasiu, rubidiu sau cesiu pe suport de oxid de magneziu, carbonat de potasiu etc. Operîndu-se la temperatura de 180°C și la presiunea de 70 at se obține o conversie de 80%, cu o selectivitate de 90% dimeri.

Următoarea fază în obținerea izoprenului prin dimerizarea propenei este izomerizarea 2-metil-1-pentenei la 2-metil-2-pentenă cu ajutorul unui catalizator:

$$H_2C=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow H_3C-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_3 \quad (4)$$

Izomerizarea este o etapă necesară, deoarece la cracarea termică unii precursori se descompun cu formare de produși nedoriți. Astfel, la cracarea 2-metil-1-pentenei se obține izobutenă și etenă:

$$H_2C=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow H_2C=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3 + H_2C=CH_2 \quad (5)$$

iar 4-metil-1-pentena se descompune în două molecule de propenă:

$$H_2C=CH-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_3 \rightarrow 2\ H_2C=CH-CH_3 \quad (6)$$

Izomerizarea pe catalizatori acizi a fost studiată de K o c h și van R a y [11].

Goodyear Tire and Rubber Company utilizează drept catalizator acidul fosforic pe suport [29] sau acizi fosforic, sulfuric etc. pe suport de rășini sulfonice [37]. De asemenea, acid fosforic pe aluminosilicați [38].

Scientific Design Company Inc. (37) a brevetat izomerizarea în prezență de zeoliți sintetici impregnați cu acid sau de schimbători de ioni sulfonici.

Se mai poate utiliza drept catalizatori alumina activată [38] sau trifenilaluminiul [39].

Primele două faze ale preparării izoprenului se caracterizează prin randamente mari. Economicitatea procedeului este condiționată de cea de-a treia fază, piroliza 2-metil-2-pentenei la izopren; prin demetanizare:

$$H_3C-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_3 \rightarrow H_2C=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH= + CH_2 + CH_4 \quad (7)$$

Piroliza se poate realiza pe cale pur termică cu randamente mici sau în prezența unor promotori cu efect catalitic, care măresc considerabil conversia și randamentul în izopren. Cel mai bun promotor s-a dovedit a fi bromul sub formă de acid bromhidric, dar se poate utiliza atît bromul liber, cît și compușii ai bromului, anorganici și organici, care se descompun în condițiile pirolizei la brom liber.

Piroliza, în prezența acidului bromhidric, are loc la temperaturi de 650—850°C, cu un timp de contact de 0,03—0,3 s, în prezența aburului ca diluant.

Goodyear Tire and Rubber Company utilizează ca promotor pentru piroliza 2-metil-2-pentenei sau 3-metil-2-pentenei brom liber, în raport hidrocarbură: brom de 10 : 1—1 : 25 [40], bromură de etil, 2-brompropan, 1-brom-toluen, 1,2-dibrom-etan, bromură de amoniu [32]. Petro-Tex Chemical Corporation a brevetat în calitate de promotor clorul liber sau acidul clorhidric în raport de 0,2 : 1—0,8 : 1 g atom clor

la un mol de 2-metil-1-pentan [41]. Aceeaşi firmă a brevetat [42] un procedeu pentru piroliza 2-metil-1-pentenei la presiune redusă cu ajutorul unor catalizatori, cum ar fi un amestec de 15% clorură de potasiu şi 85% clorură feroasă sau acetat de mangan în prezenţa acidului clorhidric. Prin piroliza la 675°C se obţine un randament de 55% izopren.

Sinclair Research Inc. pirolizează 2-metil-2-pentena în prezenţă de α-metilstiren, la temperatura de 800°C şi la presiunea de 1 at. Se obţine o conversie de 55% [43].

Alte detalii în legătură cu dimerizarea propenei, izomerizarea şi demetanizarea metilpentenelor se găsesc în lucrarea [44].

Izoprenul se fabrică industrial prin dimerizarea propenei după procedeul Goodyear Tire and Rubber Company-Scientific Design Inc. [6—8, 45, 46]. Schema este prezentată în figura 2. Dimerizarea propenei are loc în fază lichidă în prezenţa catalizatorului de tip triizopropilaluminiu, la temperatura de 200°C şi presiunea de 200 at. Fracţiunea C_3 obţinută de la cracarea cu abur a benzinei nu trebuie să conţină compuşi polari şi oxigen, care consumă catalizatorul activ de trialchilaluminiul. Fracţiunea C_3, cu un conţinut de circa 40% propenă, se amestecă cu catalizatorul şi propena recirculată, se comprimă, se încălzeşte şi se trece printr-un reactor tubular. Reacţia este exotermă şi trebuie asigurată preluarea căldurii de reacţie. Conversia este de 60—90%, cu un randament de dimer de 95%. Efluentul din reactor se trece direct în coloana pentru distilarea fracţionată, unde are loc separarea prin vaporizarea rapidă. Catalizatorul şi hidrocarburile grele sînt recirculate la faza de dimerizare. Fracţiunea uşoară, formată dintr-un amestec de 2-metil-1-pentenă, propenă nereacţionată şi hidrocarburi inferioare, se conduce la un sistem de coloane de rectificare, unde are loc separarea 2-metil-1-propenei pure. Acest produs intră în reactorul de izomerizare, unde se află catalizatorul solid de tip acid (alumino-silice) în strat fix, cu o viteză volumară de 0,5—150 l/l. h. lichid la temperatura de 150—300°C. Se obţine 2-metil-2-pentenă cu randament cantitativ de 99%. Catalizatorul este supus în mod periodic unei oxidări regenerante. Produsele izomerizate se separă într-o coloană de rectificare în 2-metil-1-pentena nereacţionată, care se recirculă la un rezervor de egalizare, unde se amestecă cu catalizatorul, şi apoi la cuptorul de piroliză a 2-metil-2-pentenei. Piroliza se face cu abur la temperatura de 700—800°C, în prezenţa acidului bromhidric, cu un timp de staţionare de 0,05—0,3 s. Amestecul care rezultă trece prin trapa de răcire, unde are loc separarea metanului şi a altor hidrocarburi uşoare, şi apoi într-o coloană de rectificare. Se obţine izopren polimerizabil în timp ce hidrocarburile mai grele sînt eliminate ca fracţiuni reziduale [7, 39, 47].

Într-un procedeu sovietic brevetat [48], obţinerea izoprenului se face prin dimerizarea propenei cu un sistem catalitic format din clorura de diizobutilaluminiu şi oleat de nichel în *terţ*-butiltoluen, la presiunea de 1,5 at. Se obţin 90% dimeri ai propenei prin distilarea produsului de reacţie. Prin diluare cu abur în raport de 1 : 5 şi piroliză la temperatura de 675°C în prezenţă de acid bromhidric, se obţine izopren cu randament de 50%.

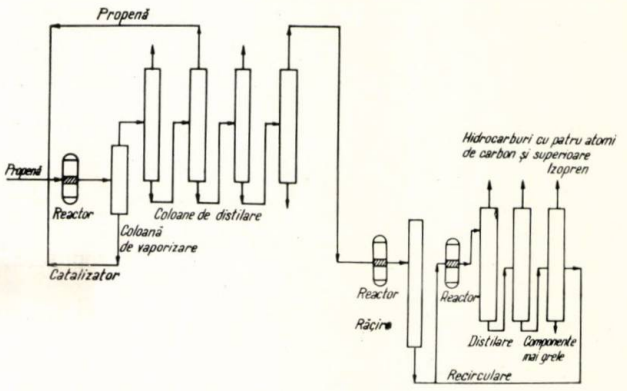


Fig. 2

Halcon International Inc. [49] obţine 2-metil-1-pentena prin dimerizarea selectivă a 1000 părţi propenă cu un sistem catalitic format din 180 părţi tributilaluminiu şi 3 părţi acetilacetonat de nichel, într-o autoclavă la temperatura de 250°C şi la o presiune de circa 250 at. După o oră, presiunea se reduce la 100 atmosfere. Conţinutul reactorului este format din catalizator, care se separă, propena nereacţionată — care se recirculă — şi 2-metil-1-pentenă. Izomerizarea 2-metil-1-pentenei se realizează cu un catalizator de silice — alumină de tip Houdry (S-16). Se mai poate utiliza un schimbător de ioni, de exemplu Dowex 50 [49], sau un zeolit de silice alumină impregnat cu 10% carbonat de sodiu (50). Pentru izomerizare, raportul 2-metil-1-pentenă: catalizator este 1 : 1. Temperatura de lucru este 60°C. Se obţin aproximativ 85% 2-metil-2-pentenă, care se demetanizează la izopren, la temperatura de 800°C, în prezenţa aburului.

Dimerizarea propenei şi disproporţionarea metilpentenelor

Phillips Petroleum Company a elaborat un procedeu original de obţinere a izoprenului prin dimerizarea propenei, urmată de disproporţionare [45, 51—53].

După [51] propena se dimerizează cu o soluţie de trimetilaluminiu în ulei mineral, la temperatura de 200°C şi la o presiune de 50 at. După separare, amestecul de hexene obţinut se izomerizează în prezenţa unui catalizator de oxid de magneziu, la temperatura de circa 370°C. După separarea izomerizatului se obţin 2-metil-1-pentenă şi 2-metil-2-pentenă, care se recirculă la reactorul de izomerizare, şi 4-metil-2-pentenă şi 4-metil-1-pentenă. Ultimele două produse se amestecă cu etenă şi sînt dirijate la reactorul de disproporţionare, unde trec peste un catalizator de silice impregnat cu oxid de tungsten şi potasiu, la temperatura de 30°C şi presiunea de 110 at. După separarea produselor de reacţie, 3-metil-1-pentena se dehidrogenează la izopren.

Într-un alt brevet [52] propena se dimerizează la 4-metil-2-pentenă cu un catalizator de oxid de nichel pe suport de silice sau silice-alumină. Se poate lucra în pat fix sau mobil, la temperaturi cuprinse între 55 şi 165°C. Disproporţionarea are loc în prezenţa unor catalizatori de oxizi de siliciu sau toriu activaţi cu oxizi de tungsten sau molibden, alumină activată cu oxizi de molibden, tungsten sau reniu etc., fosfaţi de

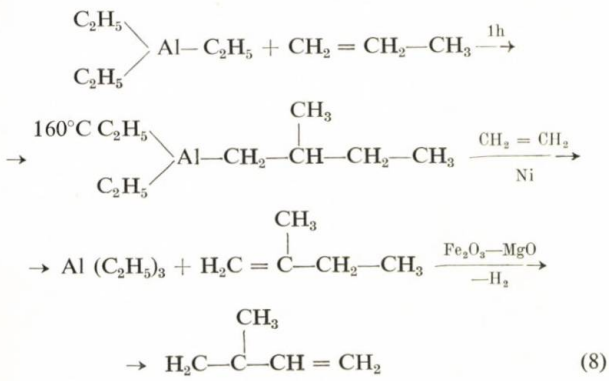
zirconiu, calciu, magneziu sau tungsten, cu oxizi de molibden, tungsten sau reniu, sau alte tipuri de catalizatori. După tipul de catalizator folosit, se lucrează la temperaturi cuprinse între 32 și 640°C. Metilbutenele obținute prin separarea izomerizatului se utilizează la obținerea izoprenului.

O altă variantă a acestor brevete [53] constă în disproporționarea propenei cu un catalizator eterogen la diverse temperaturi, după tipul de catalizator folosit. Se obține etenă și 2-butene. După separare, 2-butenele sînt dimerizate la izooctenă. Acest produs este disproporționat cu etenă, în prezența unui catalizator, la metil-butene, care prin dehidrogenare formează izoprenul [54].

Codimerizarea etenei cu propena sau butena

După descoperirea metodelor de dimerizare a olefinelor cu catalizatori de tip Ziegler, atenția cercetătorilor s-a îndreptat spre obținerea de izopren prin codimerizarea etenei, cu propena, butena sau chiar izobutena. Din anul 1958 au început să apară date în legătură cu obținerea izoprenului prin codimerizare.

În Japonia, Institutul tehnologic de stat pentru resurse naturale a cercetat obținerea izoprenului prin codimerizarea etenei cu propena, în prezența trietilaluminiului în toluen [55—61]. S-au propus mai multe mecanisme de reacție pentru explicarea acestei reacții. După [62], în prima fază are loc adiția propenei la trietilaluminiu, cu formare de dietil-izopentilaluminiu. La temperatura de 160—170°C randamentul este de 88%. A doua fază este reacția acestui compus cu etena, la temperatura de circa 100°C, cu un catalizator de nichel, cu obținerea 2-metil-1-butenei cu un randament de 72% și regenerarea catalizatorului. În faza a treia are loc dehidrogenarea 2-metil-1-butenei cu un catalizator din oxizi de fier și magneziu la temperatura de 700°C, cu un randament de 30—40% pe trecere și un randament general de 70—80%. Reacțiile care au loc sînt:



(8)

Ca produse secundare se formează hidrocarburi C_4, n-C_5 — C_6 și hidrocarburi superioare [58].

Alte descrieri de codimerizări ale etenei cu propena în prezența trietilaluminiului se găsesc în patentele [62—65]. Interes prezintă obținerea izoprenului din 2-metil-1-butenă, cu randamente de 90%, prin codimerizarea etenei cu propena în prezența triizoamil-aluminiului, la temperatura de 125—135°C, cu un raport etenă: propenă: catalizator de 3 : 3 : 1 în atmosferă de azot, în autoclavă, sub o presiune de 19—29 at, timp de 3 ore, în două stadii sau într-un singur stadiu (67).

B a b a e v și colaboratorii [68, 69] codimerizează etena cu propena la temperatura de 170—190°C cu raport de 1 : 4—1 : 2 cu triizobutilaluminiu în xilen. Se lucrează la temperatura de 170—190°C și la o presiune de 40 at, obținîndu-se o conversie de 70—90%. Din amestecul de reacție se separă 50% hexene, 20—25% pentene, 2—5% 1-butenă, 10—20% olefine C_7 și hidrocarburi superioare.

S-a studiat cinetica codimerizării etenei cu propena în prezența triizobutilaluminiului în mediu de decalină, în funcție de temperatură și la o presiune de 50 at [70, 71]. S-a observat că rata de reacție crește rapid cu ridicarea temperaturii, găsindu-se că cinetica de reacție este de ordinul unu. S-a calculat energia de activare și s-a găsit pentru etenă 11,85 kcal/mol și pentru propenă 9,16 kcal/mol.

Codimerizarea se poate realiza și cu sisteme catalitice formate din complecși metalo-organici. F e l d-b l i u m [18, 72—75] a lucrat cu clorură de diizobutilaluminiu și o fosfină în toluen. La temperatura de 25°C și la presiune normală sau la o atmosferă se obține un amestec format din 23% butene, 43—48% pentene, 22% hexene și 12 hidrocarburi superioare. Fracțiunea pentenică este formată din 60,7—89,5% 2-pentenă, 35,3% 2-metil-2-butenă, 2,6% 2-metil-1-butenă și 1,4% 1-pentenă. Conversia hidrocarburilor este aproape cantitativă.

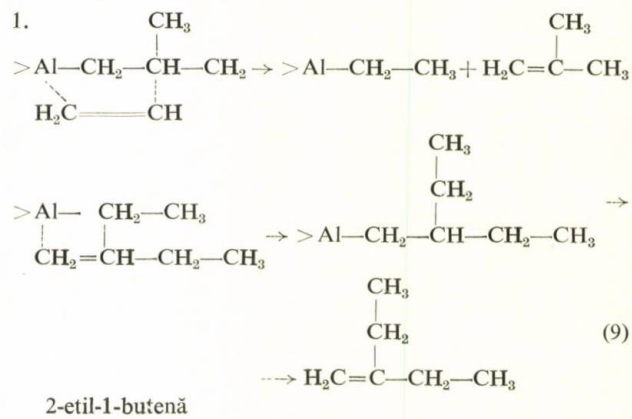
Se mai poate folosi clorură de rodiu în soluție alcoolică [76], potasiu în eter-alchil etilic [77] sau nichel, cobalt, stibiu, rodiu sau compuși de paladiu cu halogenuri de aluminiu sau beriliu [78] sau alte sisteme catalitice [79].

O altă materie primă utilizată pentru codimerizarea cu etena este butena.

După [80], prin codimerizarea etenei cu 2-butenă în prezența unui catalizator preparat prin dispersarea litiului a sodiului sau a unei sări anhidre de potasiu — se obține, la temperatura de 250°C, un amestec format din 47% 3-metil-1-pentenă, 16% 3-metil-2-pentenă, 32% 2-hexenă și 5% 3-hexenă.

B a b a e v și colaboratorii [81, 82] folosesc pentru codimerizarea etenei cu propena triizobutilaluminiu în decalină, în intervalul de temperatură 125—225°C, și raport molar etenă: butenă de 1 : 2—1 : 0,5. Se obține un amestec de hidrocarburi C_6, C_8 și superioare. Fracțiunea hexenică conține circa 94% 2-etil-1-butenă și 5,4% 2-etil-2-butenă.

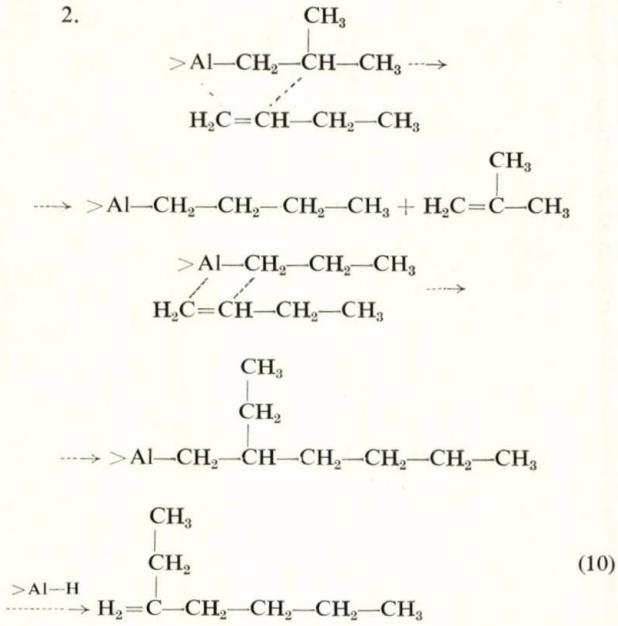
Reacțiile care au loc sînt:



(9)

2-etil-1-butenă

2.



(10)

Goodyear Tire and Rubber Company a patentat numeroase procedee de codimerizare a etenei cu propena [83—87].

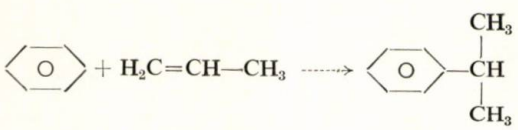
Într-un procedeu continuu [84, 85], se utilizează pentru această codimerizare, un sistem catalitic format din metale alcalino-pămîntoase, hidruri, alcalii sau metale libere depuse pe cărbune activ (84) sau site moleculare cu suprafețe mari. Se operează la temperaturi de 100—200°C și presiuni de 35—105 at și se obțin 3-metil-1-pentenă și 2-metil-2-pentenă, care se demetanizează la temperatura de 500—800°C la izopren.

În patentele [85, 86] se descrie codimerizarea etenei cu 1-butena sau 2-butena cu un catalizator de 40% potasiu și 10% carbonat de potasiu pe oxid de magneziu, la temperatura de 90°C și presiunea de 70 at, obținîndu-se 3-metil-1-pentenă cu o conversie de 35% (din 2-butenă) și 47% (din 1-butenă) și o selectivitate de 87%. Prin piroliza produsului se obține izoprenul.

Într-un alt patent [79], prin codimerizarea etenei cu 1-butena la 50°C se obține un amestec format din 82% 3-metil-1-pentenă, 6% 3-metil-2-pentenă, 8% *n*-hexan și 4% polimeri înalți. Cu 2-butena se obțin 84% 3-metil-1-pentenă, 1% 3-metil-2-pentenă, 6% *n*-hexan și 9% polimeri înalți.

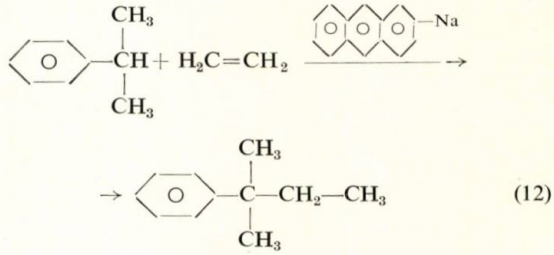
Via cumen

Sumitomo Chemical Company [61] a elaborat un procedeu original de obținere a izoprenului în mai multe faze. În prima fază are loc obținerea cumenului, prin reacția cunoscută de alchilare a benzenului cu propenă:



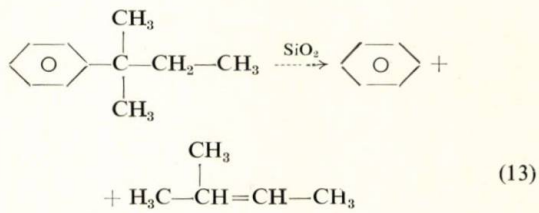
(11)

În faza a doua, cumenul se condensează cu etena la *terț*-amilbenzen, cu un catalizator de antracenat de sodiu. Se lucrează la temperatura de 200°C și la presiunea de 40 at, și, se obține *terț*-amilbenzenul, cu un randament de 95%.



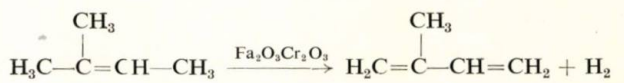
(12)

În faza următoare are loc dezalchilarea *terț*-amilbenzenului cu un catalizator de bioxid de siliciu. Se lucrează la temperatura de 300°C și la presiunea de 3 at. Conversia *terț*-amilbenzenului la 2-metil-2-pentenă este de 90%. Benzenul se poate recircula la obținerea cumenului:



(13)

Ultima fază este obținerea izoprenului prin dehidrogenarea 2-metil-2-pentenei peste un catalizator de oxizi de fier și crom cu randament 80%:



(14)

Randamentul general al acestei metode este de 55%.

Aspecte economice

Dintre toate metodele de preparare a izoprenului din olefine superioare (C_2 — C_3),procedeul Goodyear Tire and Rubber Company — Scientific Design s-a aplicat într-o instalație industrială cu o capacitate de 20 000 t/an, la Beaumont-Statul Texas, (S.U.A.) începînd din anul 1962. În anul 1967 capacitatea a fost extinsă la 65 000 t/an.

S t o b a u g h [7] a publicat în anul 1967 unele date economice în legătură cu procedeul menționat. În calculele prezentate pentru o instalație de 20 000 t/an s-a estimat o investiție de 8,7 mil. dolari și un preț al propenei de 42 dolari/t, ceea ce reprezintă un nivel scăzut pentru Statele Unite. Costurile utilităților și ale investițiilor sînt cele din Europa Occidentală. În tabela 1 se prezintă prețul de cost pentru tona de izopren obținută în condițiile țărilor din Europa Occidentală. Pentru o instalație de 60 000 t/an prețul de vînzare pe tonă se reduce de la 255,2 dolari la 195,8 dolari, iar investiția se ridică la 15 mil. dolari. Pentru obținerea unei tone de izopren se consumă 1,8—2 propenă, iar 19% din materia primă trec în metan, care se utilizează drept combustibil.

Tabela 1

PREȚUL DE COST PENTRU O TONĂ DE IZOPREN OBȚINUT PRIN PROCEDEUL GOODYEAR TIRE AND RUBBER COMPANY – SCIENTIFIC DESIGN ÎNTR-O INSTALAȚIE DE 20 000 T/AN COMPARATIV CU NIVELUL PREȚURILOR DIN EUROPA OCCIDENTALĂ, ESTIMATE ÎN ANUL 1967

Indicator	$/t izopren
Materii prime	66,0
Catalizator și substanțe chimice	4,4
Utilități — net	6,6
Manoperă, întreținere și cheltuieli generale	46,2
Amortizarea la 10% din investițiile în instalațiile de bază	44,0
Costul total de fabricație	167,2
Profit asupra investițiilor în instalațiile de de bază (20% profit înainte de achitarea impozitelor)	88,0
Prețul de vînzare necesar pentru a realiza un profit de 20% înainte de achitarea impozitelor	255,2

Sinteza izoprenului prin codimerizarea etenei și propenei pare deosebit de atrăgătoare, deoarece se utilizează materii prime ieftine. Există posibilitatea scăderii prețului acestor olefine prin construirea de instalații mari de piroliză și separare de gaze, prin folosirea unor materii prime pirolizabile comparativ ieftine.

În Europa și Japonia etena provine în marea majoritate din piroliza benzinei și a altor fracțiuni lichide. În anul 1970 s-au produs prin aceste mijloace 90% din totalul etenei. În anul 1968, în S.U.A., 82% din totalul etenei fabricate s-a datorat folosirii ca materii prime a hidrocarburilor gazoase. Totuși, pentru anul

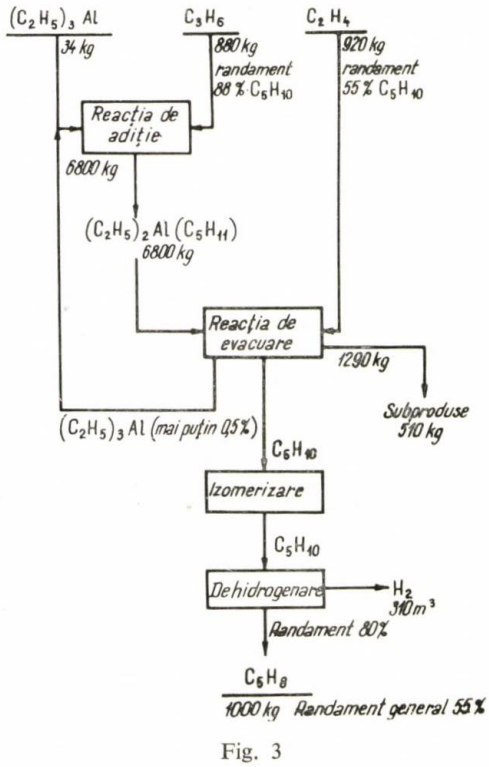


Fig. 3

1973 se prevede o scădere relativă a utilizării acestei materii prime la 75%.

Propena se obține în principal în Europa prin piroliză (circa 70%), pe cînd în S.U.A. 80% din propenă se obține de la cracarea catalitică.

Institutul tehnologic de stat pentru resursele naturale din Japonia a publicat unele date în legătură cu fluxul tehnologic și consumurile specifice ale obținerii izoprenului prin codimerizarea etenei cu propena [62]. După cum se vede în figura 3, randamentul general al acestei metode nu este prea bun. Cu toate acestea, metodele care folosesc pentru sinteza izoprenului dimerizarea propenei sau codimerizarea etenei cu propena, butena sau chiar izobutena, pot fi îmbunătățite prin utilizarea unei instalații flexibile, care să folosească oricare dintre tipurile de materii prime menționate a unor catalizatori adecvați cu selectivități și conversii mari, a oxidehidrogenării metilbutenelor cu catalizatori eficaci.

Avîndu-se în vedere numărul mare de brevete publicate cît și pronosticurile făcute [8], se pare că aceste metode vor avea unele șanse în viitor.

Metoda care pornește de la cumen, intermediar la fabricarea fenolului și acetonei, utilizează materii prime necostisitoare și are un randament bun. Un dezavantaj al procedeului este numărul mare de faze, iar aplicarea industrială poate fi limitată numai la o producție foarte mare [61].

Bibliografie

1. * * * În: Rubber Plastics Age, **50**, nr. 10, oct. 1969, p. 770.
2. * * * Patent S.U.A. 2404056, 1946, Socony Vacuum Company Inc.
3. Anhorn, V. J., Frech, K. J., Schaffel, G. S. și Brown D. În: Chem Engn. Progress, **57**, nr. 5, 1961, p. 41; Rubber Plastics Age, **42**, nr. 12, 1961, p. 1212.
4. * * * În: Petroleum Refiner **40**, nr. 11, 1961, p. 258.
5. Baas, C. I. și Vlugter, I. C. În: Brennstoff Chemie **45**, nr. 6, 1964, p. 161; 45, nr. 9, 164, p. 285; 45, nr. 10, 1964, p. 295; 45, nr. 11, 1964, p. 321.
6. * * * În: Hydrocarbon Processing **44**, nr. 11, 1965, p. 229.
7. Stobaugh, Jr. R. B. În: Hydrocarbon Processing **46**, nr. 7, 1967, p. 149.
8. Litvin, O. B., Solovev, K. S. și Iacovlev, K. A. În: Vsesouiuznogo obșcestva im. D. I. Mendeleeva **14**, nr. 3, 1969, p. 313.
9. * * * Brevet Anglia 832475. 1958, Goodyear Tire and Rubber Company În: C.A. **54**, 1960, p. 20.278 d.
10. Kriukov, S. I. și Farberov, M. I. În: J. Prikl Himii **35**, nr. 10, 1962, p. 2319.
11. Koch, H. și van Ray, H. În: Brennstoff Chemie **32**, nr. 12, 1951, p. 161.
12. * * * Patent R.F.G. 1178419, 1964 Badische Anilin and Soda Fabrick. În: C.A. **61**, 1964, p. 15.973 c.
13. * * * Patent S.U.A. 3104269, 1963 Halcon International Inc. În: C.A. **59**, 1963, p. 14.181 h.
14. * * * Patent Franța 1356224 și 1356225, 1964, Halcon International Inc., În: C.A. **61**, 1964, p. 9400 g.
15. Feldblium, V. S., Miasnikova, L. D., Kutin, A. M., Krinkov S. I. și Farberov. M. I. În: Neftehimia **5**, nr. 3, 1965, p. 493.
16. * * * Patent Franța 1517704, 1968, Institutul Francez de petrol.
17. Pisman, I. I., Ansheles, V. R. și Dalin, A. M. În: Himiceskaia Promișlenosti **48**, nr. 3, 1969, p. 181.
18. Feldblium, V. S. În: Lucrările celui de-al IV-lea Congres internațional de cataliză, Moscova 1968.
19. Bogdanovic B., Heuc, B., Karmann, H. G., Nüssel, H., Walter D. și Wilke, G. În: Ind. Engn. Chem. **62**, nr. 12, 1970, p. 34.
20. * * * Patent S.U.A. 3095461, 1963, California Research Corporation În: R.J.H. nr. 5, 1965, 5410.
21. * * * Patent S.U.A. 3175020, 1965, California Research Corporation În: C.A. **63**, 1965, p. 1966 a.
22. * * * Patent Franța 1315997, 1963, California Research Corporation În: C.A. **59**, 1963, p. 7372 f.
23. * * * Patent S.U.A. 3104271, 1963, Ethyl Corporation. În: C.A. **60**, 1964, p. 1585 b.
24. * * * Patent Anglia 889268, 1962 Shell International Research Maatschappij N. V. În: C.A. **59**, 1963, p. 444 d.
25. * * * Patent Anglia 914144, 1962, British Petroleum Company Ltd. În: C.A. **59**, 1963, p. 444 e.
26. * * * Patent Anglia 933235, 1963, Scientific Design Company Inc. În: C.A. **60**, 1964, p. 408 e.
27. * * * Patent Belgia 618384, 1962, Scientific Design Company Inc. În: C.A. **59**, 1963, p. 11.246 e.
28. * * * Patent Anglia 840028, 1960, Scientific Design Company Inc. În: C.A. **55**, 1961, p. 7886 e.
29. * * * Patent Anglia 841351, 1960, Goodyear Tire and Rubber Company În: C.A. **55**, 1961, p. 377 a.

30. * * * Patent Anglia 940682, 1963, Scientific Design Company Inc. În: C.A. **60**, 1964, p. 2749 c.
31. * * * Patent Belgia 629861, 1963, Goodyear Tire and Rubber Company În: C.A. **60**, 1964, p. 14384 c.
32. * * * Patent Anglia 975454, 1964, Goodyear Tire and Rubber Company În: C.A. **62**, 1965, p. 7634 d.
33. * * * Patent Franța 1385927, 1964 Goodyear Tire and Rubber Company În: C.A. **62**, 1965, p. 13.043 b.
34. * * * Patent Olanda 6402594, 1964, Goodyear Tire and Rubber Company În: C.A. **62**, 1965, p. 6393 b.
35. * * * Patent S.U.A. 3246046, 1966, Goodyear Tire and Rubber Company În: C.A. **64**, 1966, p. 19.409f.
36. Landau, R., Schaffel, G. S. și Deprez, A. C. În: Erdöl Kohle **16**, nr. 7, 1963, p. 754.
37. * * * Patent India 70360, 1960, Scientific Design Inc. În: C.Z. nr. 45, 1964, p. 251.
38. * * * Patent U.R.S.S. 143393, 1963. În: C.A. **60**, 1964, p. 5332 c.
39. Kazanski, B. A., Gostinskaia, I. V. și Dobroserdova, V. B. În: Doklodi Akademii Nauk S.S.S.R., **130**, nr. 1, 1960, p. 82.
40. * * * Patent S.U.A. 3287437, 1966, Goodyear Tire and Rubber Company.
41. * * * Patent S.U.A. 3297775, 1967, Petro Tex Chemical Corporation.
42. * * * Patent S.U.A. 3306947, 1967, Petro Tex Chemical Corporation.
43. * * * Patent S.U.A. 3327000, 1967, Sinclair Research Inc.
44. Velea, I. și Mihail, R. Tehnologia sintezei monomerilor Ed. tehnică, 1966, p. 205–212.
45. * * * În: Chemie — Actualités nr. 1418, 6 noiemb. 1970, p. 21.
46. * * * În: Oil Gas J **69**, nr. 11, 15 mart. 1971, p. 80.
47. Grigorovici, B. V. În: Neftehimia **6**, nr. 1, 1966, p. 67, idem **6**, nr. 4, 1966, p. 572.
48. * * * Patent Anglia 1051564, 1966, Tiuriaev, I. Ia, Feldbrium, V. S., Kononova, L. D., Komisarova, G. P., Grigorovici, B. A. și Bodnariuc, T. S. În: C.A. **64**, 1966, 13.359.
49. * * * Patent S.U.A. 3104269, 1963, Halcon International Inc. În: C.A. **59**, 1963, p. 14.181 h.
50. * * * Patent S.U.A. 3236909, 1966, Halcon International Inc. În: C.A. **64**, 1966, p. 14.088 f.
51. * * * Patent S.U.A. 3457320, 1969, Phillips Petroleum Company.
52. * * * Patent S.U.A. 3538181, 1970, Phillips Petroleum Company.
53. * * * Patent S.U.A. 3544649, 1970, Phillips Petroleum Company.
54. * * * În: Tehnologii de fabricare a izoprenului Centrul de documentare a industriei chimice și petroliere București, mart. 1972, p. 68–80.
55. * * * Patent Japonia 2662, 1959, Bureau of Industrial Technics În: C.A. **53**, 1959, p. 18862 b.
56. Ameniya Tozo, Matsumoto Keisken, Ando Hiroshi, Inomata Osamu, Nishikata Hiroiuki, Enomoto Minoru și Shimizu Yokio, În: Lucrările celui de al 7-lea Congres mondial al petrolului, Mexico 1967.
57. Ando Hiroshi, Inomata Osamu, Enomoto Minoru, Shimizu Yukio, Nishikata Hiryuki, Ameniya Tozo; Sekiyo Gakkai Shi **11**, nr. 7, 1968, p. 528, În: C.A. **70**, 1969, 3160 h.
58. Inomata Osamu, Enomoto Minoru, Shimizu Yukio, Amemiya Tozo, Nishikata Hiroyuki; Sekivo Gakkai Shi, **11**, nr. 6, 1968, p. 448, În: C.A. **70**, 1969, 105.849 g.
59. Ando Hiroshi, Inomata Osamu, Emomoto Minoni, Shimizu Yukio, Nishikata Hiroiuki, Ameniya Tozo, Matsumoto Keishiu, Sekiyu Gakkai Shi, **12**, nr. 5, 1969, p. 362, În: C.A. 71, 1969, 90.098 b.
60. Ameniya Tozo, Matsumoto Keishiu, Ando Hiroshi, Inomata Osamu, Nishikata Hiroyuki, Emomoto Minoru, Shimizu Yukio; Shigen Shikensko Hokoku nr. **77**, 1970, p. 106, În: C.A. 73, 1970, 98317 p.
61. * * * În: Rubber Plastics Age **49**, nr. 10, oct. 1968, p. 933.
62. * * * Patent Belgia 622435, 1963, Studiengesellschaft Kohle nr. b. H. În: C.A. **59**, 1963, p. 9787 f.
63. * * * Patent Anglia 972930, 1961.
64. * * * Patent Anglia 837088, 1960, Continental Oil Company În: C.A. **55**, 1961, p. 377 f.
65. * * * Certificat de autor U.R.S.S. 117460, 1959, În: R.J.H. **3**, 1960, 10258 P.
66. * * * Patent Japonia 1362, 1958, În: R.J.H. nr. 15, 15H 13, 1964.
67. * * * Babaev, O. N., Saridjalinskaia, E. Ia. și Kambarov, Iu. G. În: Azerbaidjanski himiceskii J. **49**, nr. 4, 1969, p. 37.
68. Babaev, O. N., Mehtiev, S. D., Bahșizade, A. A. și Kambasov, În: Azerbaidjanski himiceskii J. **34**, nr. 4, 1964, p. 41.
69. Babaev, O. N., Mehtiev, S. D., Bahșizade, A. A., Kambasov, I. G. și Anehanova I. V. În: Azerbaidjanski himiceskii J. **41**, nr. 5, 1965, p. 38.
70. Mehtiev, S. D., Babaev, O. N. și Kambacov, In. G. În: Neftehimia, **8**, nr. 1, 1968, p. 50.
71. Mehtiev, S. D., Kambarov, Iu. G., Babaev, O. N. și Bahșizade, A. A. În: Azerbaidjanskii himiceskii **48**, nr. 1, 1968, p. 64.
72. Feldblium, V.S. și Obeșcialova, U.V. În: Uspehi himii 32. nr. 10, 1968, p. 1835.
73. Feldblium, V. S., Obșcialova, U. V. și Lesșeva, A. I. În: Dokladi Akademii Nauk S.S.S.R. **172**, nr. 1, 1967, p. 111.
74. Obșcialova, N. B., Feldblium, V. S. și Paţenko, N. M. În: J. Organiceskoi himii **4**, nr. 4, 1968, p. 1114.
75. Feldblium V. S., Lesșeva, A. I. și Petruşanskaia, În: J. Organiceskoi Himii **6**, nr. 5, 1970, p. 113.
76. Alderson, T., Jenner, E. L., și Lindsey Jr., R. V. În: J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 24, 1965, p. 5638.
77. * * * Patent Japonia 26885, 1965, Toyo Rayon Company Ltd. În: C.A. **64**, 1966, p. 9590 h.
78. * * * Patent Africa de Sud 6705408, 1968, Sentralinstitut for Industrial Forskning În: C.A. 1969, **70**, 37.132 r.
79. * * * Patent Africa de Sud 6804432, 1968, Sentralinstitut for Industrial Forksning În: C.A. 1969, **71**, 12502 u.
80. * * * Patent Franța 1357257, 1964, British Petroleum Company Ltd, În: C.A. **62**, 1965, p. 9007 c.
81. Kambarov, Iu. G., Babaev, O. N., Mehtiev, S. D. și Bahșizade, A. A. În: Azerbaidjanski himiceskii J. **46**, nr. 4, 1966, p. 76.
82. Babaev, O. N., Mehtiev, S. D., Bahșizade, A. A. și Kambarov, I. G. În: Azerbaidjanski himiceskii J. **46**, nr. 3, 1966, p. 89.
83. * * * Patent Belgia 629861, 1963, Goodyear Tire and Rubber Company În: C.A. **60**, 1964, p. 14384 c.
84. * * * Patent Olanda 6601649, 1966, Goodyear Tire and Rubber Company În: C.A. **66**, 1967, 2172 u.
85. * * * Patent Olanda 6614728, 1967, Goodyear Tire and Rubber Company În: C.A. **67**, 1967, 63698 u.
86. * * * Pbtent Anglia 1142707, 1969, Goodyear Tire and Rubber Company În: C.A. **70**, 1969, 67.561 x.
87. * * * Patent S.U.A. 3432572, 1969, Goodyear Tire and Rubber Company În: C.A., **70**, 1969, 86.998 m.

CRONICĂ

Ingineria chimică în serviciul omului

Între 2 și 8 septembrie a.c. s-au desfășurat la Paris, lucrările celui de al 11-6-lea Congres internațional: „Ingineria chimică în serviciul omului", organizat de Societatea de chimie industrială din Franța.

Congresul s-a bucurat de aprecieri unanime și participarea unui număr de 630 delegați din 39 țări a constituit un important schimb de vederi și informații științifice, asupra activității de inginerie chimică. Au fost prezentate numeroase comunicări, rezultat al unei bogate activități de cercetare în acest domeniu. O importanță deosebită s-a acordat acestui congres de către țările cu largă dezvoltare industrială remarcîndu-se participarea unui număr mare de specialiști din multe domenii de activitate. Astfel din Statele Unite au fost prezenți 69 specialiști, din Anglia 47, R. F. a Germaniei 34, Italia și Belgia 26. Iugoslavia 16, Elveția 9, Olanda 13, Cehoslovacia 11. Republica Socialistă România a avut o participare activă atît prin lucrările prezentate în secții, cît și în cadru discuțiilor asupra activității de inginerie chimică în domeniul agrochimiei, a combaterii poluării mediului și în tehnologii.

O pondere importantă au reprezentat-o cadrele universitare, cercetători, conducători de instituții și întreprinderi, cadre din institute de cercetări și proiectări. Au participat prof. M. Othmer de la institutul politehnic din Brooklyn, Dr. Behrens Dieter-Deehomea (R. F. a Germaniei), prof. N. H. Sontheimer de la institutul politehnic Karlsruhe (R. F. a Germaniei) ș.a. Prezentarea celor 255 comunicări a avut loc în cinci secțiuni, și anume:

1. *Ingineria chimică în sprijinul agriculturii.* Au fost prezentate 40 de comunicări ce au tratat: probleme generale de fertilizare și îngrășare a solului și contribuția diferitelor sorturi de îngrășăminte la mărirea producției agricole și interdependența solului, îngrășăminte și microelemente, influența irigației în fertilizare și valorificarea terenurilor nisipoase. Unii autori au apreciat că industria de îngrășăminte stă la baza luptei contra foametei acordîndu-se o importanță deosebită discuțiilor asupra utilizării îngrășămintelor și a pesticidelor și efectele lor asupra mediului înconjurător, precum și punerea în valoare a terenurilor aride. S-a despris din cuprinsul lucrărilor, și din discuțiile generale preocuparea tuturor țărilor și specialiștilor de a găsi cele mai eficace procedee de mărire a producției agricole prin utilizarea diverselor tipuri de îngrășăminte și diverse metode de aplicare în toate tipurile de soluri și plante și în același tip de a evidenția și a elimina pe cît posibil total, unele efecte

nocive rezultate din folosirea îngrăşămintelor sau a pesticidelor.

2. *Ingineria chimică în sprijinul industriei alimentare.* În această secţie s-au prezentat 59 comunicări asupra tehnologiilor moderne în industria alimentară şi în special asupra producţiei de proteine, producţiei de proteine concentrate pe bază de plante, transformarea microbiologică a hidrocarburilor în proteine, procese de extracţie şi de purificare etc. O preocupare deosebită o constituie noile surse pentru obţinerea proteinelor, problemă generală ce stă în faţa omenirii şi a posibilităţilor de asigurare a hranei pe plan mondial.

3. *Ingineria chimică în protecţia mediului şi lupta contra poluării* — a fost secţia în care s-au prezentat numărul cel mai mare de comunicări. Cele 108 comunicări se pot grupa astfel:

— *caracterizarea poluanţilor* şi măsurarea nivelelor de poluare;

— *fenomenologie* şi anume: formarea poluanţilor, dispersarea, studiul proceselor de transformare, procese naturale de eliminare ş.a.;

— *caracterizarea şi evaluarea* efectelor poluanţilor asupra omului şi asupra mediului;

— *lupta contra formării poluanţilor* (alegerea şi ameliorarea materiilor prime, alegerea şi îmbunătăţirea tehnologiilor);

— *reducerea nivelelor de poluare* (procedee, aparatura, materiale;

— *protecţia contra efectelor poluării*;

— *legislaţii.*

O atenţie deosebită s-a acordat surselor de agenţi poluanţi, printre care SO_2— —CO—NO—NO_2—N_2O_3—N_2O_4—F—Cl, alături de pulberi, substanţe rău mirositoare, provenite în afară de industria chimică, din industria energetică, industria minieră, transporturi, uşoară, alimentară etc. Nivelele de poluare rămîn specifice ţărilor, industriilor şi chiar oraşelor. Din materiale s-a desprins că în R. F. a Germaniei CO este provenit din:

— industria chimică	0,05	mil. t/an
— industria minieră	0,33	mil. t/an
— industria energetică	0,60	mil· t/an
— transporturi	3,7	mil. t/an

desigur că în ţările şi mai ales oraşele cu un trafic auto dezvoltat, aportul poluării atmosferei este determinat de CO datorită arderilor cu motoarele cu explozie. O constatare tot specifică o constituie faptul că poluarea masivă cu SO_2 şi NO_2 — în Franţa şi Anglia nu provine din industria chimică, ci din procesul de încălzire menajer cu cărbuni.

Cu toate acestea pe plan mondial poluantul cu ponderea cea mai mare rămîne SO_2. Trebuie reţinut, de asemenea, că în introducerea dublei catalize în industria acidului sulfuric şi reducerea catalitică a oxizilor de azot în instalaţiile de acid azotic, au condus la diminuarea simţitoare a noxei şi pătrunde din ce în ce mai mult în practică.

Eliminarea cenuşii ca rezultat al creşterii consumului de cărbuni, constituie o problemă foarte acută şi preocupă astăzi unele ţări ca S.U.A. şi Anglia. Creşterea industriei într-un ritm care a depăşit creşterea populaţiei a creat situaţii foarte dificile în acţiunea de nocivizare faţă de creşterea populaţiei, faţă de anii dinaintea războiului: în S.U.A. industria de petrol a crescut de 4 ori, industria sulfului de 12 ori, industria chimică de 7,5 ori.

Faţă de această situaţie raţia de emisiune a cenuşii este dată în cifre, astfel:

	Populaţia	Consum cărbuni	Emisiune cărbuni × 10^6
Anglia	50	150	0,2
S.U.A.	200	600	8
Raţia	× 4	·×4·	×40

S-a subliniat faptul că în S.U.A. reducerea emisiunii constituie o preocupare mai mică decît în Anglia sau Franţa care au introdus pe scară mai largă desprăfuirea umedă, care asigură un randament mai ridicat de raţionarea particulelor.

De dată mai recentă există preocuparea de combaterea nocivităţii determinate de mirosuri urîte prin luarea măsurilor în special de etanşare a utilajelor, îmbinărilor de conducte etc. sau distrugerea catalitică a mirosurilor în anumite cazuri. În domeniul poluării apelor s-au prezentat lucrări importante care au expus tehnologii noi, folosind cărbunele activ, sau în alte cazuri ozonul şi desigur rezultatele culese în urma aplicării procedeelor clasice prin insolubilizarea şi îndepărtarea unor ioni (Fosforul) sau epurarea biologică.

S-a desprins teza că tratamentele biologice nu sînt aplicate în cazul efluenţilor toxici sau foarte concentraţi. S-au experimentat procedee folosind cărbune activ cu mare putere de absorbţie putîndu-se substitui cu succes tratamentele convenţionale, sau se pot folosi procedee combinate, cu amplasarea staţiei cu cărbune activ în amonte sau aval de staţiile clasice. Ca exemplu, s-a înregistrat la o uzină de la Rhône-Poulenc — epurarea apelor fenolice de la 100—400 p.p.m. conţinut iniţial în fenol — la l.p.p.m. prin utilizarea cărbunelui activ, apele putînd fi refolosite. Aceleaşi rezultate s-au înregistrat şi la o uzină de explozivi prin eliminarea nitratului de calciu şi fenol. În plus se înregistrează un avantaj de a decolora simultan apele în caz că acestea nu au grad avansat de decolorare. Ca tehnică se poate folosi pentru cărbunele activ, atît stratul fix, cît şi cel fluid. Folosirea ozonului începe să se întrevadă ca o practică cu rezultate foarte bune, deşi preţul este încă foarte ridicat, dar se extinde în special pentru oxidarea energică a unor impurităţi. Rezultatele foarte bune se obţin prin combinarea tratamentului şi cu fluoculare cu sulfat de aluminiu sau clorură ferică, şi filtrarea efluentului, prezentînd concomitent şi avantajul dezodorizării apelor.

Fiind o problemă care preocupă şi industria noastră chimică, am reţinut interesantele rezultate comunicate de specialiştii polonezi privind deversarea fosfogipsului în mare (La Gdansk) şi care după 2 ani, au ajuns la concluzia că prin deversarea fosfogipsului în mare nu se înregistrează efecte negative nici asupra compoziţiei apei de mare, şi nici asupra faunei.

4. *Ingineria chimică în medicină şi biologie* a fost prezentă prin 41 comunicări. Discuţii au avut loc în special în domeniul unor probleme de microbiologie, conservarea organelor, biopolimeri pentru inima artificială, factori de alimentaţie ca stimulatori ai activităţii cerebrale precum şi mese rotunde legate de oxigenatori ai membranelor, stadiul iniţial al trombozelor vasculare şi conservarea organelor prin frig.

5. *Probleme de inginerie chimică.* Au fost tratate în 7 comunicări printre care cataliza enzimatică, producţia proteinelor din petrol ş.a.

În cadrul comunicărilor s-a evidenţiat dintre toate procesele unitare ce apar în ingineria chimică, problema de separare-filtrare trăgîndu-se concluzia că sînt foarte dificile şi în acelaşi timp cel mai puţin studiate.

Ca o hotărîre a acestei concluzii s-a considerat necesar o colaborare mai strînsă şi o intensificare a schimbului de cunoştinţe şi s-a fixat ca în 1974 să se ţină la Paris primul congres mondial al filtrării.

Concluziile desprinse din lucrările congresului pot atesta faptul că:

1. Ingineria chimică se leagă tot mai strîns de activitatea industrială şi de atenţia faţă de viaţa oamenilor.

2. Lupta contra poluării costă foarte mult şi nu produce nimic, dar este obligatorie din necesităţi sociale şi trebuie impusă prin legislaţie.

3. Aspectele de poluare devin atît în mediu industrial cît şi în mediu urban din ce în ce mai grele şi se impune studierea celor mai eficace mijloace de combatere.

4. Lupta contra poluării trebuie să înceapă din faza de proiectare şi de la alegerea tehnologiei. Intervenţiile ulterioare realizate în instalaţii sînt paleative şi în general mai costisitoare.

5. Unele ţări au şi organizat această activitate în mod centralizat şi controlat. Anglia, Polonia, Ungaria, Italia care au institute de proiectare pentru ape şi controlul poluării de asemenea şi institute de protecţia mediului, Institute de cercetări pentru dezvoltarea resurselor de apă, laboratoare centrale pentru eliminarea poluării apelor etc. În S.U.A. există în învăţămîntul superior o catedră de inginerie a mediului şi a surselor de apă.

6. Societatea de chimie industrială, va propune Congresului de la Barcelona, crearea unui grup de protecţia mediului.

◇ ◇ ◇ ◇ ◇

I. Vodnár

STUDIUL DESCOMPUNERII HIDROPEROXIZILOR ORGANICI PE CATIONIȚI

I. Descompunerea dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen

Datorită importanței practice pe care o are hidrochinona, în literatura de specialitate au apărut numeroase articole [1—9] în care sînt descrise metode de obținere a hidrochinonei prin hidroperoxidarea dialchilbenzenilor și descompunerea în cataliză acidă a hidroperoxizilor astfel obținuți.

În lucrarea de față sînt prezentate și interpretate rezultatele obținute la descompunerea pe cationitul indigen Vionit CS-2 activat [10] a dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen. S-a studiat efectul pe care îl au asupra procesului diferiții parametri, au fost trasate curbele cinetice care au permis calcularea ordinului de reacție a constantelor de viteză, a energiei de activare a factorului preexponențial, a entalpiei și a entropiei de activare, precum și a entalpiei libere de activare.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Metoda de lucru

Experiențele au fost efectuate în condiții statice. Descompunerea probelor s-a studiat în funcție de parametri, ca: granulația catalizatorului, temperatura, concentrația inițială a probelor, cantitatea de catalizator utilizată. Condițiile de realizare a experiențelor au fost descrise într-o lucrare anterioară [11], în care s-au dat și caracteristicile catalizatorului utilizat. Conținutul în dihidroperoxid al probelor supuse descompunerii a fost de 1,333 g. Dozarea hidrochinonei formate în urma descompunerii s-a făcut prin cunoscuta metodă iodometrică.

Rezultatele experimentale

În primele experiențe s-a urmărit descompunerea dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen în funcție de timp, la diferite temperaturi, utilizîndu-se 1 g de catalizator sub forma în care se obține industrial [11]. Rezultatele obținute sînt ilustrate în figura 1, din care reiese că viteza de descompunere crește rapid cu temperatura. Astfel, mărind temperatura de la 41 la 55°C, viteza crește de la 0,00275 la 0,00983 moli/l. min, adică devine cu circa 3,5 ori mai mare. De asemenea, se poate constata că descompunerea decurge în două etape distincte, cu viteze de reacție total diferite, mai mare fiind viteza în prima etapă a procesului.

În vederea studierii influenței pe care granulația catalizatorului o are asupra descompunerii, s-au făcut experiențe în care s-a lucrat cu granulații cuprinse între 0,05 și 0,25 mm. Temperatura s-a menținut la 25°C, iar cantitatea catalizatorului utilizat a fost de 0,1 g. Rezultatele obținute au permis construirea graficelor din figura 2. Se poate vedea că viteza de descompunere crește mult o dată cu reducerea dimensiunilor granulelor de catalizator și anume: dacă se trece de la o granulație de 0,16—0,25 la 0,05—0,071 mm, viteza de descompunere ajunge de la 0,0022 la 0,00866 moli/l. min, în prima etapă a reacției, ceea ce reprezintă o creștere impresionantă (se ajunge la o valoare de circa 4 ori mai mare). Pe baza acestor constatări, în continuare s-a utilizat un catalizator cu granulația cuprinsă între 0,16 și 0,25 mm, care a permis alegerea unor condiții de lucru potrivite studiilor cinetice.

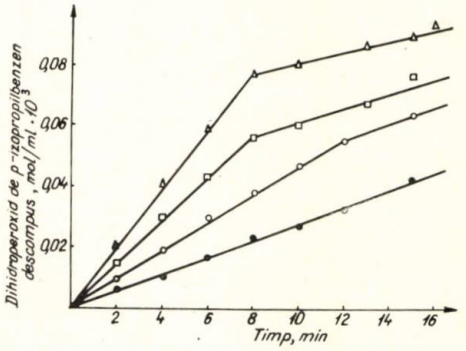


Fig. 1. Curbele cinetice ale reacției de descompunere a dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen cu catalizatorul obținut industrial.
● — 41°, ○ — 45°, □ — 50°, Δ — 55°

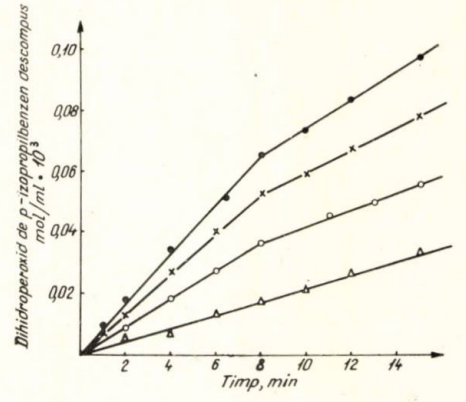


Fig. 2. Descompunerea dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen, în funcție de granulația catalizatorului:
●: 0,05 — 0,71 mm; ×: 0,071 —0,10 mm
○: 0,10 — 0,16 mm: Δ: 0,16 — 0,25 mm; t 25°C

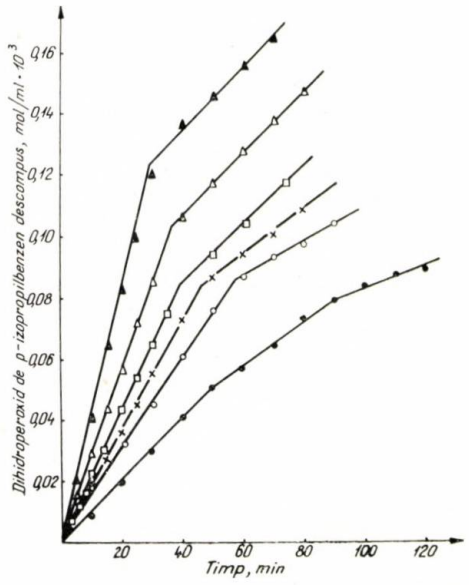


Fig. 3. Curbele cinetice ale reacției de descompunere a dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen pe un catalizator cu granulația cuprinsă între 0,16 și 0,25 mm.
● — 15°; O — 20°; × — 22,5°; □ — 25°; Δ — 30°; ▲ — 35,5°

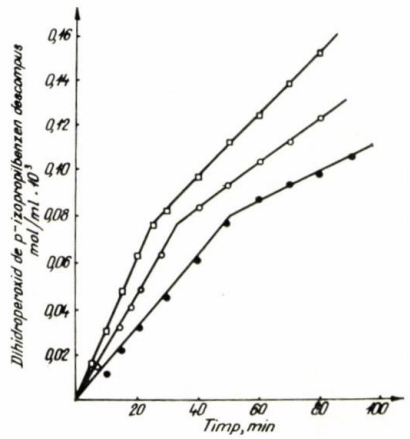


Fig. 4. Descompunerea dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen la 20°C, în funcție de cantitatea de catalizator utilizată:
● — 0,1 g cat; O — 0,2 g cat; □ — 0,3 g cat; t = 20°C; ∅ cat = 0,16—0,25

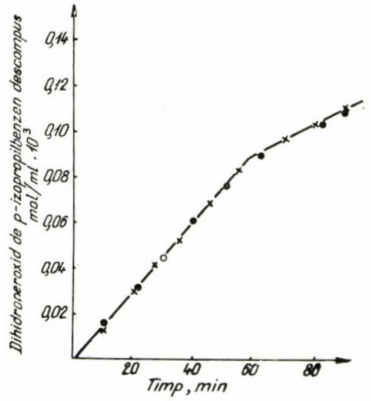


Fig. 5. Studierea procesului de descompunere, în funcție de concentrația inițială a probelor în dihidroperoxid:
● 0,222.56 · 10⁻³ [mol/l]; × 04,512 · 10⁻³ [mol/l]; t = 20°; ∅ cat = 0,16—0,25 mm

Curbele cinetice au fost trasate la 6 temperaturi, după cum reiese din graficele prezentate în figura 3.

Cantitatea de catalizator folosită a fost de 0,1 g. Se poate constata că, pînă la temperatura de 25°C, descompunerea are loc în așa fel, încît timpii de înjumătățire a probelor de dihidroperoxid luate în lucru coincid cu punctele de intersecție a celor două ramuri ale curbelor cinetice care marchează viteze diferite de descompunere (cele două etape ale descompunerii). Aceste experiențe s-au considerat a fi potrivite pentru efectuarea calculelor cinetice referitoare la a doua etapă a descompunerii. Viteza de descompunere la 35,5°C (0,0041 moli. l^{-1}. min^{-1}) este de 4 ori mai mare decît cea de la 15°C (0,001 moli. l^{-1}. min^{-1}). Se constată că viteza de reacție nu este influențată de cantitatea de dihidroperoxid descompusă în proba dată, ceea ce reiese din liniaritatea ce se menține între cantitatea de dihidroperoxid descompusă și timpul de reacție; aceasta ne face să credem că reacția este de ordinul zero în ambele etape ale ei, în raport cu dihidroperoxidul.

În scopul de a se determina ordinul de reacție și în raport cu catalizatorul, s-au făcut experiențe în care s-a variat cantitatea de catalizator (∅ 0,16—0,25 mm), temperatura fiind de 20°C (fig. 4).

Dreptele din figura 4 permit să se conchidă că viteza de descompunere crește liniar cu cantitatea de catalizator folosită (în limitele: 0,1—0,3 g catalizator). Prin urmare, ordinul zero al reacției se confirmă și în raport cu catalizatorul utilizat.

În următorul grafic sînt ilustrate rezultatele obținute în experiențele în care s-au aplicat diferite concentrații inițiale de dihidroperoxid în probele destinate descompunerii ($0{,}2256.10^{-3}$ și respectiv $0{,}4512 \cdot 10^{-3}$ mol.$^{-1}$/0,1 g catalizator cu ∅ 0,16—0,25mm), temperatura fiind de 20°C (fig. 5).

Vitezele de reacție atinse în cele două experiențe sînt identice în ambele etape ale descompunerii (0,0015 și, respectiv, 0,0007 mol.l^{-1}. min^{-1}). Prin urmare, viteza de descompunere a dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen nu depinde de concentrația inițială a probelor supuse reacției. În felul acesta se demonstrează definitiv ordinul zero al reacției studiate.

În toate cazurile cînd s-a lucrat la temperaturi joase, randamentul cinetic de hidrochinonă formată a fost de 100%.

Rezultatele experimentale prezentate au permis să se calculeze anumite mărimi cinetice. Mai întîi s-a calculat energia de activare pentru cele două etape ale reacției, în care descompunerea dihidroperoxidului decurge cu viteze diferite. Pentru prima etapă a reacției s-a calculat o energie de activare egală cu 12,1 kcal/mol (fig. 6), iar pentru etapa a doua cu 14,8 kcal/mol (fig. 3).

Valorile obținute pentru energiile de activare fac posibilă încadrarea procesului de descompunere a dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen în categoria proceselor chimice care decurg cu viteze mari.

În vederea calculării entalpiei și entropiei de activare, s-a folosit următoarea relație:

$$\lg \frac{k'}{T} = \lg \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^{+}}{2{,}303.R} - \frac{\Delta H^{+}}{2{,}303.R.T}$$

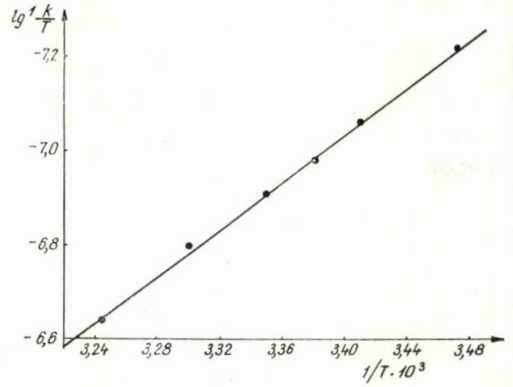


Fig. 6. Valorile lg k' în funcţie de $1/T$, pentru prima etapă a reacţiei.
E_1 = 12,1 Kcal

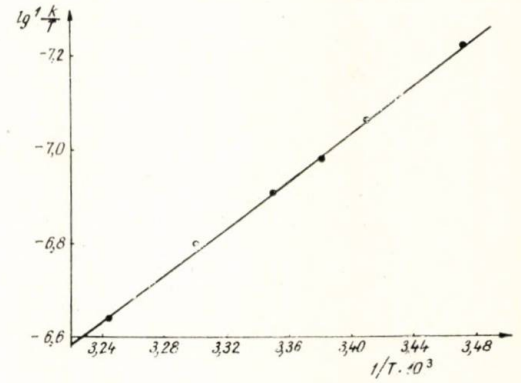


Fig. 8. Valorile lg k'/T în funcţie de $1/T$, pentru prima etapă a reacţiei.

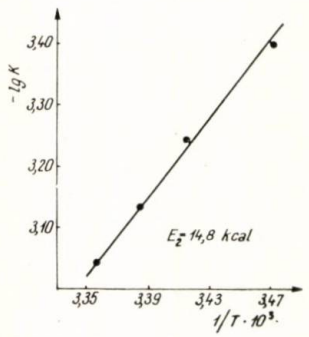


Fig. 7. Valorile lg k' în funcţie de $1/T$, pentru a doua etapă a reacţiei.

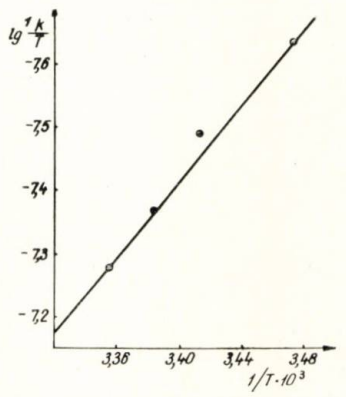


Fig. 9. Valorile lg k'/T în funcţie de 1/T, pentru a doua etapă a reacţiei.

unde:

k' este constanta de viteză a reacţiei;
k — constanta lui Boltzmann;
h — constanta lui Planck.

Prin reprezentarea grafică a valorilor $\lg \frac{k'}{T}$ în funcţie de 1/T, se obţine o dreaptă din a cărei coeficient unghiular se poate calcula valoarea lui ΔH^+, iar din valoarea indicată de punctul de intersecţie al dreptei la origine se va putea afla valoarea lui ΔS^+; plecînd de la aceste date, se poate calcula, apoi, entalpia liberă de activare a procesului.

Procedînd la reprezentarea grafică amintită, au fost construite graficele din figurile 8 (pentru prima etapă a reacţiei) şi 9 (pentru a doua etapă a reacţiei). Valorile obţinute pentru ΔH^+, ΔS^+ şi ΔG^+ sînt cuprinse în tabela 1.

Tabela 1

Etapa de reacţie	ΔH^+, kcal/mol	ΔS^+, cal/°k	ΔG^+ kcal/mol
Prima etapă	11,44	—40,90	23,42
A doua etapă	13,22	—34,50	23,30

Concluzii

Rezultatele experimentale obţinute la descompunerea dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen permit formularea următoarelor concluzii:

— catalizatorul utilizat, în stare activată [10], s-a dovedit a fi deosebit de potrivit pentru descompunerea dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen;

— în urma descompunerii se obţine hidrochinonă cu un randament de 100%;

— descompunerea are loc în două etape distincte, în care vitezele de reacţie sînt diferite, iar entalpiile de activare sînt 11,44 şi, respectiv, 13,22 kcal/mol.

Bibliografie

1. Shigem Tsutsumi, Joshinobu Odaira şi Tadahiko Torii În: *J. Fuel. Soc. Japan* **35**, 1956, p. 32; C.A. **51**, 1957, p. 3491 i.
2. Shigehiko Jamada şi Tokio Kato. În: Tokai Denkvoku Giho **17**, nr. 1, 1956 p. 12; C.A. **51**, 1957, p. 8033 e.
3. Kolmakov, O. A., Redoshkin, B. A. şi Suşunov, V. A. În: Trudy po *khim. i khim. tekhnol.*, **1**, 1958, p. 476; C.A. **54**, 1960, p. 7304 b.
4. Kruzhalov, B. D. şi Fedorova, V. V. În: *Khim Nauka i Prom.*, **3**, 1958, p. 687.
5. Holder, B. Charles (Texaco Inc.). *Brevet S.U.A.*, **2**, 967891 din 1961; C.A. **55**, 1961, p. 12 361.
6. Vodnár, I. Brevet R.S.R., r. 49843, 1967.
7. Vodnár, I. Brevet R.S.R., nr. 50603, 1967.
8. Vodnár, I. Brevet R.S.R. r. 51928, 1969.
9. Vodnár, I. Brevet R.S.R. r. 50614, 1967.
10. Vodnár, I. Brevet R.S.R. r. 49842, 1967.
11. Vodnár, I. În: Rev. Chim., **22**, r. 7, 1971, p. 394.

CRONICĂ

Al 6-lea Salon internațional de securitate a muncii

Creat pentru prima oară la Nancy în Franța în 1963 al 6-lea Salon internațional de securitate a muncii s-a desfășurat în acest an în perioada 19—23 septembrie. Alegerea orașului Nancy pentru această manifestare nu este întîmplătoare întrucît Institutul național de cercetări pentru prevenirea accidentelor de muncă și a bolilor profesionale — unicul centru existent în Franța, își are sediul în acest oraș.

Scopul Salonului de securitate a muncii este de a promova tehnicile și materialele destinate asigurării protecției omului în orice moment și în orice loc.

În cuvîntul de deschidere Pierre Deiber, președintele tîrgului și saloanelor internaționale de la Nancy a prezentat o statistică din care a reieșit că numărul accidentelor de muncă este încă destul de mare în Franța indicînd 1 100 000 de cazuri în anul 1969, ceea ce reprezintă o pierdere economică de 138 000 000 zile muncă, printre victime numărîndu-se 3 000 de morți anual și zeci de mii de invalizi a căror activitate este compromisă pentru toată viața.

Salonul de securitate a muncii a fost fondat tocmai pentru a contribui la reducerea numărului de accidente, avînd astfel importante repercursiuni sub aspect uman și economic.

Întrunind la fiecare doi ani producători și utilizatori ai materialelor și echipamentelor de protecție, Salonul de la Nancy constitue punctul de întîlnire a specialiștilor de protecția muncii care au aceiași preocupare.

În acest an în parcul de expoziții al orașului Nancy peste 100 de firme din diferite țări (alături de Franța fiind prezente S.U.A. Japonia, R.F.G. Anglia, etc.) au prezentat o gamă foarte largă de exponate referitoare atît la echipamente individuale de protecție, cît și la dispozitive utilizate în unele procese tehnologice. Standurile au fost organizate pe specialități, astfel: *protecție individuală* (protecția capului și căilor respiratorii, protecția individuală a corpului în general, protecția membrelor superioare și inferioare); *protecția colectivă* (materiale de protecție, materiale diverse, igienă colectivă); *protecția industrială* (igiena și ambianța lucrului, detecția gazelor și vaporilor, protecția contra electricității, iluminat de protecție); *protecția civilă și rutieră* (semnalizare, incendii); *diverse* (informări, documentări, propagandă, organizații profesionale).

Dintre realizările cele mai noi atenția a fost reținută în mod deosebit de următoarele exponate: mască IDEAL-Jim contra prafului, cu dublă supapă de expirație; materiale antiincendiare-tipuri de extinctoare; articole de semnalizare rutieră; aparat pentru controlul poluării aerului; prize electrice antiscînteie.

Fidel tradiției, Salonul a servit în același timp de cadru al unor conferințe tehnice desfășurate în zilele 20, 21 și 22 septembrie conform programului „Zilele Tehnicii" întocmit de A.F.T.I.M. (Asociația franceză a tehnicienilor și inginerilor de protecția muncii și a medicilor de igiena muncii) asupra unor teme de interes general, ca: securitatea întreprinderilor de antepriză; igiena și securitatea în construcții și lucrări publice; formarea inginerilor și tehnicienilor de securitate a muncii; funcția de protecție în întreprinderi; ergonomie.

Toate expunerile au suscitat atenția specialiștilor; de menționat interesul deosebit acordat conferinței prezentată de delegatul sovietic Kudriavțev, director adjunct pentru problemele protecției muncii la Uzina nr. 1 de rulmenți din Moscova, asupra organizării și prevenirii accidentelor de muncă în Uniunea Sovietică, fiind primul conferențiar străin care a ținut o comunicare la acest Salon, de la înființare și primul specialist sovietic delegat la această manifestare.

În cadrul Salonului din acest an, „Asociația națională a utilizatorilor drumurilor" a lansat oficial campania sa națională în favoarea diminuării accidentelor rutiere. Această acțiune energică, intitulată „La croisade de 5 gestes qui sauvent" * contra accidentelor întîmplate pe drumurile publice a fost deschisă prin conferința ținută de Didier Burggraeve-vicepreședinte acestei asociații — în care a arătat că 50 de morți, 1 000 de răniți (din care 25% rămîn invalizi pe viață) este bilanțul unei zile de circulație. Aceasta nu poate fi acceptată ca un preț normal al măririi vitezei de circulație și de aceea lupta de a mări siguranța circulației este considerată ca o datorie a societății.

În încheiere, a 6-a bienală a Salonului de la Nancy și-a dovedit încă odată utilitatea, constituind o etapă importantă în lupta pentru „protecția Omului".

Conferința internațională cu privire la folosirea computerilor în cercetarea și educarea chimică

Între 12 și 17 iulie 1973 va avea loc la Ljubljana și Zagreb (R.S.F. Iugoslavia) o conferință internațională cu privire la utilizarea computerilor în cercetarea și educarea chimică. Programul acestei manifestări include ca teme:

— Chimia teoretică;
— Simulații cu computer ale proceselor chimice;
— Sinteze conduse cu computer;
— Control cu computer al experimentelor;
— Achiziții de date;
— Analiza și simulații de spectre complexe;
— Determinări de structură din date complexe;
— Conducerea și controlul experimentelor în chimica aplicată;
— Computere în învățămînt;
— Asistență cu computere la informații chimice;
— Comunicări și schimburi de programe.

Pentru informații: Prof. D. Hadzi, Institute B. Kidric, P.O.B. 380. 6 100, **Ljubljana, Jugoslavia.**

* („Cruciada celor 5 gesturi care salvează").

A cincea sesiune a Comitetului pentru industria chimică de pe lîngă CEE/O.N.U.

A cincea sesiune a Comitetului pentru industria chimică de pe lîngă Comisia Economică pentru Europa a Organizației Națiunilor Unite s-a desfășurat la Geneva în perioada 20—22 septembrie 1972 avînd la ordinea de zi următoarele teme principale: situația industriei chimice în perioada 1971—1972, tendințele și perspectivele pieții produselor chimice, utilizarea maselor plastice altele decît elastomerii, datele statistice ale industriei chimice, raportul asupra Colocviului pe tema producției de olefine; transferul de know-how în industria chimică; planul de lucru al Comitetului. Reamintind domeniile prioritare definite de către CEE, și anume, proiectarea și planificarea pe termen lung, promovarea schimburilor comerciale, cooperarea în domeniul științei și tehnicii și problemele protecției mediului, secretarul executiv al CEE/O.N.U. a subliniat necesitatea descoperirii de noi mijloace de întărire a cooperării industriale în domeniul chimiei, în special, între țările cu sisteme economice diferite, precum și necesitatea acordării unei amplori mai mari lucrărilor din domeniul protecției mediului și eliminării deșeurilor ca și celor din domeniul statisticii și standardizării. A fost adoptat planul de lucru, programul de activitate pe termen lung și programul de priorități al Comisiei, hotărîndu-se ca Seminarul de coroziune ce urma să aibe loc în R. S. România în anul 1973 să fie amînat la o altă dată. La invitația guvernului francez se va organiza în anul 1974 un colocviu cu tema „Realizarea investițiilor în industria chimică a cărui program va fi definitivat în lunile aprilie—mai 1973 de către o grupă de pregătire. S-a acceptat de asemenea oferta guvernului polonez de a găzdui la sfîrșitul anului 1973, Seminarul pe tema „Poluarea aerului, a apelor în industria chimică".

La invitația reprezentantului Diviziei pentru problemele mediului și locuințelor, Comitetul pentru industria chimică va participa în martie 1973 la prima sesiune a grupei de experți pentru problemele calității și cantității apelor. Tot în cursul anului 1973, după încheierea lucrărilor celei de a șasea sesiuni, Comitetul va face o vizită de studii în Italia, răspunzînd astfel invitației făcute de guvernul italian.

La lucrările Comitetului pentru industria chimică de pe lîngă CEE/O.N.U. au luat parte reprezentanții Austriei, Belgiei, Bulgariei, Cehoslovaciei Elveției, Finlandei, Franței, R. F. a Germaniei, Italiei, Iugoslaviei, Marii Britanii, Norvegiei, Olandei, Poloniei, României, Spaniei, S.U.A., Suediei, Turciei, Ungariei, U.R.S.S. Cu titlul consultativ a participat și Japonia, care a declarat că este dispusă să ia parte activă la toate proiectele comitetului. În afară de aceasta lucrările comisiei au fost asistate de reprezentanți ai C A E R, CCE, O C D E, și CEFIL. Funcția de președinte a fost acordată domnului F. PONTI (Italia) iar cea de vicepreședinte reprezentantului R. S. Cehoslovace, Z. KUBEK.

C. Daicoviciu

O metodă simplă de preparare a clorhidratului esterului γ-benzilic-α-metilic al acidului L-glutamic

Literatura menţionează [1] o metodă de preparare a esterului mixt γ-benzilic-α-metilic al acidului L-glutamic, care constă în tratarea N-carboxianhidridei esterului γ-benzilic al acidului L-glutamic cu metanol, în prezenţă de trietilamină, şi izolarea sub formă de clorhidrat. Randamentul nu este indicat, iar produsul nu este caracterizat decît prin punctul de topire, egal cu 130°C.

Deoarece, pe de altă parte, metodele de esterificare curente ale aminoacizilor (metanol şi HCl uscat, metanol şi $SOCl_2$) sînt inaplicabile în acest caz, autorul a considerat utilă găsirea unei metode de preparare mai simple decît cea din literatură, cu atît mai mult cu cît esterul mixt poate constitui un intermediar interesant în sinteza peptidelor cu acid glutamic C-terminal. Calea aleasă a fost următoarea:

$$\text{H—Glu (OBzl)—OH} \xrightarrow{\text{NPS-Cl}} \text{NPS—Glu (OBzl)—OH} \xrightarrow{CH_2N_2}$$

$$\text{[NPS—Glu (OBzl)—OMe]} \xrightarrow{\text{HCl/eter}}$$

$$\rightarrow \text{HCl, H—Glu (OBzl)—OMe}$$

NPS = *o*-nitrofenilsulfenil.

Pornind de la esterul mixt al acidului glutamic, autorul a obţinut, de asemenea, o dipeptidă, For-Glu (OBzl)-Glu (OBzl)-OMe şi o tripeptidă, For-Glu (OBzl)-Ala-Glu(OBzl)-OMe.

Aceste două peptide sînt substanţe noi, care nu sînt citate în literatură.

Compuşii obţinuţi au fost caracterizaţi prin punctul de topire, rotaţia specifică şi analiza elementară.

Partea experimentală

a *Prepararea clorhidratului esterului γ-benzilic α-metilic al acidului L-glutamic.* 4,75 g (0,02 mol) ester γ-benzilic al acidului glutamic [2] se suspendă într-un amestec de 10 ml apă şi 25 ml dioxan. Se adaugă, în timp de 15 min. în porţiuni egale, o cantitate de 4,2 g (0,022 mol) clorură de *o*-nitrofenilsulfenil, concomitent cu picurarea a 12 ml soluţie de hidroxid de sodiu 2N, sub agitare energică [3]. După terminarea adăugării reactivilor, se acidulează cu acid sulfuric diluat şi derivatul *o*-nitrofenilsulfenilic se extrage cu acetat de etil. Faza organică se spală cu apă pînă la reacţie neutră faţă de roşu de Congo şi se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După filtrare, soluţia care conţine semiesterul protejat se adaugă în porţiuni, la 0°C, peste o soluţie eterică de diazometan, obţinută din 8,6 g (0,04 mol) N-nitrozo-N-metil-*p*-toluensulfonamidă. După ce degajarea de azot încetează, se evaporă solventul şi excesul de diazometan la presiune redusă. Reziduul se reia cu acetat de etil şi se tratează cu o soluţie eterică de acid clorhidric uscat (2 echivalenţi de HCl). Precipită aproape imediat clorhidratul esterului mixt. După filtrare se recristalizează din cloroform — eter. Randament: 3,2 g (55%).

Produsul are următoarele caracteristici:

Cristale frumoase, albe, foarte solubile în apă şi cloroform.
p.t. = 135—137°C $[\alpha]_D = +28{,}2°$ (1%, H_2O)

Analiza ($C_{13}H_{18}ClNO_4$)

Calculat	C, 54,26	H, 6,35	N, 4,87	Cl^-, 12,3%
Găsit	C, 54,34	H, 6,39	N, 4,84	Cl^-, 12,0%

b. *Prepararea dipeptidei protejate For-Glu (-OBzl)-Glu (OBzl) -OMe.* Pornind de la 5 mmoli ester γ-benzilic al acidului N-formilglutamic [4] şi 5,5 mmoli clorhidrat al esterului mixt al acidului L-glutamic, în prezenţa unui echivalent de trietilamină, şi folosind ca solvent acetonitrilul, s-a obţinut, prin metoda lui Sheehan cu DCCI [5], cu un randament de 50% în substanţă purificată pentru analiză, dipeptida For-Glu (OBzl)-Glu (OBzl)-OMe. Purificarea s-a făcut printr-o recristalizare din acetat de etil-ester de petrol, urmată de a doua recristalizare din metanol-apă 2:1.

p.t. = 113—115° $[\alpha]_D = -15°$ (1%, MeOH)
Analiza ($C_{26}H_{30}N_2O_8$)

Calculat	C, 62,64	H, 6,07	N, 5,62%		
Găsit	C, 62,93	H, 6,42	N, 5,52%		

c. *Prepararea tripeptidei protejate For-Glu (OBzl) -Ala-Glu (OBzl)-OMe.* S-a lucrat după metoda descrisă de Goodman şi Stueben [6], de preparare a tripeptidelor, fără izolarea intermediară a dipeptidei, şi anume:

1,85 g (7 mmoli) ester γ-benzilic al acidului N-formilglutamic se suspendă în 120 ml acetonitril. Se adaugă 1,75 g (7 mmoli) clorhidrat al esterului *p*-nitrofenilic al L-alaninei [7], apoi, sub agitare bună şi răcire la —5°C, 1 ml (7 mmoli) trietilamină şi 1,5 g (7 mmoli) DCCI. Agitarea se menţine timp de o oră la o temperatură cuprinsă între —5 şi 0°C. Se lasă

să stea apoi 5 ore la temperatura camerei. Amestecul de reacție se tratează cu 2 g (7 mmoli) clorhidrat al esterului γ-benzilic α-metilic al acidului L-glutamic, apoi sub agitare cu 1 ml (7 mmoli) trietilamină și se lasă pînă a doua zi la temperatura camerei. Se filtrează diciclohexilureea formată, iar filtratul se evaporă la presiune scăzută. Reziduul se reia cu acetat de etil, se filtrează, iar filtratul se spală succesiv cu acid clorhidric normal, cu o soluție de bicarbonat de sodiu 5% și cu apă. Se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După filtrarea agentului de uscare, solventul se evaporă la presiune scăzută. Reziduul se recristalizează din acetat de etil — hexan. Produsul se triturează de repetate ori cu eter și se filtrează. După uscare în aparatul Abderhalden, se obțin 0,6 g (15%) substanță, care se prezintă ca o pulbere microcristalină.

p.t. = 105°C $[\alpha]_D = -11°$ (1%, DMF)

Analiza ($C_{19}H_{35}N_3O_9$)

Calculat	C, 61,15	H,	6,20	N,	7,38%
Găsit	C, 61,14	H,	6,49	N,	7,88%

Bibliografie

1. Hargitay, B., Hubert, A. J. și Buyle, R. În: Makromol. Chem., **56**, 1962, p. 104.
2. Guttmann, S. și Boissonnas, R. A. În: Helv. Chim. Acta, **41**, 1958, p. 1 864.
3. Zervas, L., Borovas, D. și Gazis, E. În: J. Am. Chem. Soc. **85**, 1963, p. 3 660.
4. Lefrancier, P. și Bricas, E. În: Bull. Soc. Chim. France, 1965, p. 3 668.
5. Sheehan, J. C. și Hess, G. P. În: J. Am. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 1 067.
6. Goodman, M. și Stueben, K. C. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 3 980.
7. Boussard, G., Dellacherie, E. și Néel, J. În: Bull. Soc. Chim. France, 1970, p. 2 544.

◇ ◇ ◇

CRONICĂ

A 3-a Conferință republicană de chimie fizică generală și aplicată

Între 4 și 7 septembrie 1972, Centrul de chimie fizică al Ministerului Educației și Învățămîntului a organizat, la București cea de a 3-a Conferință republicană de chimie fizică generală și aplicată, dedicată celei de a XXV-a Aniversări a Republicii.

După cum a arătat tov. acad. prof. dr. doc. I. G. Murgulescu, directorul Centrului de chimie fizică și președintele comitetului de organizare, conferința și-a propus „să contribuie la cunoașterea preocupărilor și rezultatelor dobîndite în cercetare de către colectivele din diferite institute și laboratoare de cercetare". Ea a permis un larg schimb de experiență și un schimb de idei între cercetătorii ce lucrează în domenii apropiate.

La lucrările conferinței au luat parte aproape 460 de specialiști români și 67 de specialiști străini, și au fost prezentate circa 360 de comunicări.

În cadrul lucrărilor, s-au ținut și cîteva conferințe plenare, care au abordat probleme de ansamblu din diverse domenii. Astfel se menționează: conferința tov. ing. M. Florescu, ministrul industriei chimice, ținută în ședința de deschidere și intitulată „Aplicațiile cromatografiei în cercetare și producție"; conferința prof. A. B. Nalbandian „Noi direcții de cercetare a reacțiilor lente, în fază gazoasă, prin metoda REP"; conferința prof. H. H. Emons „Proprietățile și structura amestecurilor de săruri din halogenuri ale metalelor alcalino-teroase și alcaline" și altele. De asemenea, s-au mai prezentat unele conferințe și în cadrul lucrărilor pe secții.

Lucrările conferinței s-au desfășurat pe opt secții, și anume:

Secția I — chimia cuantică; teoria legăturii chimice; structură moleculară;

Secția a II-a A — stări de agregare; fenomene de transport; coloizi; cinetică chimică;

Secția a II-a B — cinetică chimică; fotochimie și radiochimie;

Secția a III-a — chemosorbție; cataliză omogenă și eterogenă; reacții catalitice;

Secția a IV-a — termodinamică chimică; termochimie; termodinamică statistică; termodinamica proceselor metalurgice; termodinamica proceselor ireversibile;

Secția a V-a — electrochimie; soluții de electroliți, lichide ionice (săruri topite); procese de electrod; electrometalurgie; coroziune și protecția contra coroziunii;

Secția a VI-a — inginerie chimică; transferul de masă și căldură; efectul fenomenelor de suprafață; cinetica proceselor unitare; modelarea, optimizarea proceselor în industria chimică;

Secția a VII-a — analiză fizico-chimică; automatizarea analizei și controlului fizico-chimic.

Dat fiind și numărul mare de secții, tematica lucrărilor a fost foarte variată. S-au prezentat numeroase lucrări interesante, care au abordat atît aspecte teoretice ale fenomenelor, probleme fundamentale, cît și probleme legate direct de procese cu aplicație industrială.

Trebuie remarcată participarea unui mare număr de specialiști la lucrările diverselor secții și semnalată existența unor discuții interesante pe marginea lucrărilor prezentate.

Desfășurarea conferinței și lucrările valoroase prezentate au dovedit încă o dată necesitatea unor asemenea întîlniri, care permit fructuoase schimburi de păreri și idei între specialiști și aduc astfel o contribuție prețioasă la promovarea științei românești.

M. Teoharie şi R. Tiliucă

FUNGICIDELE ŞI UTILIZĂRILE LOR INDUSTRIALE. I

Fungicidele reprezintă o categorie de substanţe, cu structuri chimice diverse, care manifestă activitate biologică împotriva unor boli provocate de agenţi fitopatogeni (ciuperci, bacterii) [1].

În general, fungicidele au două domenii importante de utilizare: *a)* protecţia agricolă şi *b)* protecţia industrială.

În funcţie de anumite criterii, fungicidele se clasifică în mai multe categorii, şi anume:

A) din punctul de vedere al structurii chimice:

— fungicide anorganice (sulf, sulfat de cupru etc.);

— fungicide organice (complecşi organo-mercurici, nitroderivaţi, clor fenoli, chinone, tiocarbamaţi etc.;

B) din punctul de vedere al activităţii biologice:

— preventive (fungistate);

— curative (inclusiv fungicidele sistemice);

C) din punctul de vedere al scopului şi modului de aplicare:

— stropiri foliare (utilizate în agricultură, legumicultură, pomicultură etc.);

— tratamentul seminţelor;

— combaterea bolilor din sol;

— utilizări industriale (textile, pielărie, materiale plastice şi cauciuc, protecţia lemnului, hîrtie şi celuloză, echipament industrial şi electric etc.).

În acest articol se tratează despre utilizările fungicidelor în domeniul protecţiei industriale şi se arată importanţa utilizării acestora în domenii industriale cît mai diverse şi mai diferite.

Domeniile cele mai reprezentative pentru folosirea fungicidelor în scopuri industriale sînt [2, 3, 4]:

a) industria textilă;
b) industria hîrtiei şi celulozei;
c) industria materialelor plastice;
d) industria cauciucului;
e) industria lacurilor şi vopselelor;
f) industria de prelucrare a pielii;
g) industria producătoare de echipament electric, electronic şi optic;
h) industria de medicamente şi cosmetice;
i) industria petrolieră.

Produsele industriale provenite din fabricaţiile menţionate pot fi deteriorate, atît sub aspect calitativ, cît şi funcţional, de o serie de agenţi fitopatogeni, predominant, însă, de mucegaiuri.

Apariţia şi dezvoltarea mucegaiurilor, în special din speciile Aspergillus şi Penicillium, în mediul ambiant sînt favorizate de o serie de factori, şi anume: temperatură ridicată, umiditate ridicată, prezenţa substanţelor nutritive.

Analizînd factorii care favorizează dezvoltarea microorganismelor, rezultă clar importanţa pe care o capătă combaterea degradării microbiologice în ţările tropicale sau pentru bunurile industriale care se exportă în aceste ţări (la care se aplică diverse tratamente, cunoscute sub denumirea generală de „tropicalizare").

De altfel, condiţii favorabile dezvoltării microorganismelor se ivesc mai ales în timpul depozitării şi al transportului, atît în interiorul ambalajelor, cît şi în magazii.

Produsele industriale supuse degradării biologice pot fi protejate prin mai multe metode şi anume:

1) iradiere cu lumină ultravioletă;
2) ventilare puternică;
3) utilizarea fungicidelor.

În articol va fi tratată cea de-a treia metodă, cu precizarea că, pentru a fi apt scopului arătat, un fungicid trebuie să îndeplinească o serie de condiţii, şi anume: să fie stabil termic şi chimic; să nu fie agresiv asupra produselor pe care se aplică (atît metalice, cît şi nemetalice); să aibă toxicitate redusă faţă de om şi mamifere.

a. Industria textilă

Produsele textile pe bază de fibre celulozice — în special cele de bumbac — sînt supuse degradării datorită a două cauze:

— degradarea biologică produsă de microorganisme;

— degradarea actinică produsă de razele solare.

La degradarea produsă de microorganisme, atacul celulozei constă din hidrolizarea unităţilor celobiotice şi, deci, consumarea lor fără a afecta lungimea lanţului celulozic.

Degradarea produsă de razele solare, în special de cele ultraviolete, constă în oxidarea şi distrugerea lanţului celulozic în fragmente mai mici sau, în cel mai favorabil caz, în micşorarea rezistenţei la tragere a fibrelor.

Textilele utilizate la confecţionarea acoperişurilor exterioare sau a articolelor ce vin în contact cu umiditatea sau radiaţiile solare sînt cel mai puternic expuse degradărilor.

Avînd în vedere că fibrele celulozice stau la baza confecţionării prelatelor, pînzelor de cort, umbrarelor pentru tutun, fileurilor de tenis, prosoapelor, pînzelor pentru umbrele, căptuşelilor pentru încălţăminte şi pînzei pentru filtrele industriale, rezultă clar importanţa prevenirii degradării acestor materiale.

Ţinînd seamă că potenţialul de producţie a fibrelor celulozice reprezintă numai pentru S.U.A. circa 75 000—80 000 t/an şi că pentru protecţia acestora se consumă circa 1% din producţia de fungicide, rezultă un necesar de fungicide de circa 2 300 t/an.

Protecţia textilelor împotriva celor două moduri de degradare se poate face în mai multe feluri, şi anume:

— prin învelirea materialului textil;
— prin modificarea structurii chimice a celulozei;
— prin utilizarea fungicidelor.

Învelişurile de cauciuc sau din material plastic servesc ca bariere fizice între textile şi microorganisme sau ca agenţi atmosferici. Utilizarea învelişurilor arătate duce, însă, pe de o parte, la ridicarea substanţială a preţului de cost şi, pe de altă parte, prin crăparea sau erodarea învelişului, favorizează degradarea mai rapidă a materialului textil.

Modificarea structurii celulozei se face prin diferite reacţii chimice: acetilare; cianoetilare; tratare cu răşini melaminice.

Protecţia textilelor prin modificarea structurii celulozei nu conferă rezistenţă la razele solare şi nu previne total dezvoltarea algelor şi mucegaiurilor.

În acest context, utilizarea fungicidelor în scopul protecţiei textilelor capătă o importanţă deosebită.

Pentru a putea fi utilizat, fungicidul respectiv trebuie să prezinte o bună compatibilitate fungicid — ţesătură — înveliş, în condiţii de prelucrare, depozitare şi utilizare.

Fungicidele cele mai utilizate în protecţia textilă se împart în mai multe categorii, şi anume: compuşi cu cupru, compuşi cu alte metale, compuşi organici.

Din prima categorie fac parte următorii agenţi pentru protecţia textilelor: naftenatul de cupru, hidroxinaftenatul de cupru, 8-hidroxiquinolinatul de cupru, complexul „cupru 8", formiatul de cupru, săpunuri sau oleorezinaţi de cupru, săpunul de cupru cu răşini aminice, complecşi cupro-amoniacali, cromatul de cupru, boratul complex de cupru-zirconiu, pentaclorfenolatul de cupru, fenilsalicilatul de cupru, cuprudimetilglioxim etc.

Dintre aceste produse unele prezintă avantaje certe din punctul de vedere al obţinerii şi utilizării:

— naftenatul de cupru: se obţine uşor din acizii naftenici (proveniţi din distilarea ţiţeiului) şi sărurile de cupru; este uşor solubil în solvenţi organici; se aplică simplu prin trecerea ţesăturii în baia cu soluţie, urmată de evaporarea solventului; are o aderenţă bună pe fibre, fără a lăsa pulbere; rezistă la spălare cu apă; are toxicitate redusă faţă de om şi un preţ redus. Prezintă unele dezavantaje neesenţiale, şi anume: conferă ţesăturilor miros şi modifică oarecum culoarea;

— 8-hidroxichinolinatul de cupru: nu conferă miros şi culoare ţesăturilor; are toxicitate redusă faţă de om. Ca dezavantaje se menţionează: insolubilitate în apă şi solvenţi; preţ de cost ridicat şi aplicare mai dificilă pe ţesături (dispersarea sau procedeul „two-bath");

— complexul „cupru 8" prezintă solubilitate bună în solvenţi organici ieftini; nu favorizează descompunerea celulozei sub acţiunea razelor solare; este eficace asupra unei game largi de microorganisme (inclusiv cele care tolerează cuprul); are, însă, un preţ de cost destul de ridicat.

Din a doua categorie de fungicide pentru uz textil fac parte: naftenatul de zinc, dimetilditiocarbamatul de zinc (ziram), naftenatul de mercur, naftenatul fenilmercuric, seleniura de cadmiu, acetatul fenil-mercuric etc.

Avînd în vedere că naftenatul de zinc are o eficacitate relativ redusă (circa 50% din eficacitatea naftenatului de cupru), că derivaţii organo-mercurici nu se comportă bine la lumină solară şi în prezenţa agenţilor reducători, producînd şi iritaţii la contactul cu pielea, rezultă că dimetilditiocarbamatul de zinc este fungicidul cel mai indicat din această categorie.

Acest produs puţin toxic pentru om are acţiune fungicidă ridicată, putîndu-se aplica fie prin dispersie în apă, fie prin procedeul „two-bath". Instabilitatea faţă de acizi şi insolubilitatea în solvenţi organici sînt deficienţe care limitează, însă, utilizarea sa.

În cea de-a treia categorie, fungicidele cele mai reprezentative sînt: 2,2′-metilenbis(4-clorfenol), pentaclorfenolul, lauril pentaclorfenolatul, salicilanilida, 2-mercaptobenztiazolul, sărurile aminice (în special cuaternare), tetrabrom-*o*-crezolul, fenilfenolul etc.

Dintre produsele enumerate s-au impus pentru utilizare pe scară largă următoarele:

— 2,2-metilenbis(4-clorfenol), cunoscut sub denumirile comerciale de „dilorfen" sau „compus G-4". Este un produs foarte activ împotriva mucegaiurilor de profunzime şi a celor de suprafaţă; are toxicitate redusă faţă de om şi nu este iritant pentru piele; este rezistent la spălare şi nu conferă culoare ţesăturilor; se aplică fie prin procedeul „one-bath" (prin dizolvarea diclorfenolului în alcool şi diluarea cu white-spirit), fie prin aplicări apoase (utilizînd amoniac şi temperatură ridicată) sau prin procedeul „two-bath" (utilizînd sarea de sodiu şi un acid slab);

— pentaclorfenolul are o puternică acţiune fungicidă, un preţ de cost scăzut şi este lipsit de culoare. Sub acţiunea luminii solare poate elibera acid clorhidric, care produce deteriorarea celulozei şi favorizează iritaţii ale pielii;

— salicilanilida, cunoscută sub denumirea comercială „Shirlan", nu eliberează acid clorhidric sub acţiunea radiaţiilor solare, dar este susceptibilă de pierderi prin spălare. O utilizare îmbunătăţită a produsului se obţine prin aplicarea lui simultană cu complexul ceară-acetat de aluminiu pentru hidrofobizare. Astfel, este mult utilizată la tratarea ţesăturilor, în vederea protejării contra mucegaiurilor pe timpul transportării şi depozitării acestora.

Pe baza unor experimentări îndelungate s-a trecut la folosirea, în protecţia textilelor, a unor amestecuri sinergetice. Se indică următoarele amestecuri cu utilizări mai răspîndite:

— amestecul compus din sărurile de zinc ale acidului dimetilditiocarbamic şi a 2-mercaptobenztiazolului;

— amestecul compus din hexaclorciclohexan, xilen, ulei terpenic, trietilenglicol, bromură de benzil-(dimetil)-laurilamoniu, dimetilsulfoxid [5] este utilizat cu efecte multiple (insecticid, fungicid şi bactericid) în protecţia textilelor, pereţilor şi duşumelilor;

— amestecul compus din parafină clorurată, oxid de antimoniu, oxid galben de fier, negru de fum,

carbonat de calciu și naftenat de cupru. Acest amestec conferă țesăturilor rezistență la foc, apă și intemperii, carbonatul de calciu avînd rolul de a neutraliza acidul clorhidric, care poate eventual să apară prin descompunerea parafinei clorurate.

Datorită unui complex de forțe și factori din mediul înconjurător, degradarea textilelor poate avea loc cu multă ușurință. În aceste împrejurări, condiționarea fungicidelor, în vederea utilizării cu performanțe sporite în protecția textilelor, capătă o importanță deosebită.

Eficiența utilizării fungicidelor în protecția țesăturilor depinde mult de fixarea (prin metode fizice sau chimice) acestora pe țesătură. Impregnarea țesăturilor cu amestecuri de fungicide și rășini dă rezultatele cele mai bune. Astfel, țesăturile tratate cu amestec de ziram și colofoniu de pin [6] manifestă rezistență la bacteriile de sol pe o durată de 6 săptămîni.

Amestecul de laurilpentaclorfenolat și rășină melaminoformaldehidică sau amestecul de captan — salicilanilidă — hidroxietilceluloză conferă țesăturilor de bumbac rezistență bună la infestarea biologică și la degradările provocate de lumina ultravioletă. Pînza de in este protejată satisfăcător de amestecul diclorfenhidroxietilceluloză. Materialele pentru corturi, atacate deosebit de Alternaria tenuis, au fost tratate succesiv cu pentaclorfenolat de sodiu și rășină hidrofobică, atît în vederea prevenirii, cît și a opririi infestării.

În urma experimentărilor comparative ale diferitelor fungicide pentru protecția textilelor (8-hidroxichinolinat de cupru sau de zinc, salicilanilidă, ziram, laurilpentaclorfenolat etc.), în amestecuri cu rășini etilenureice, poliacrilonitrilice și melaminoformaldehidice, a rezultat că cea mai bună rezistență la microorganismele din sol, la spălare și ca agent de legare o prezintă rășinile melaminoformaldehidice [7].

Pentru evaluarea calităților fungicide ale unor substanțe chimice, propuse spre utilizare în protecția textilelor, proba test de bază rămîne „testul îngropare în sol". Această probă, utilizată la perioade de una și două săptămîni, este similară ca rezultate cu proba „test de expunere exterioară la intemperii" corespunzînd, însă, la o perioadă de unu, respectiv doi ani.

La alegerea și evaluarea unui fungicid este necesar a se ține seamă de o serie de factori, și anume: concentrația de utilizare; forma de condiționare; modul de utilizare (aplicare); mediul la care este expusă țesătura tratată.

D a r b y și K e m p t o n [8], utilizînd proba-test prin îngropare în sol, timp de 10 zile, a comparat o varietate mare de fungicide textile, determinînd ED_{50} în puterea de distrugere.

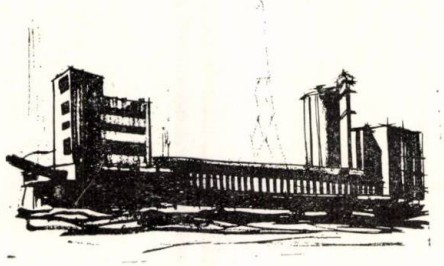
În urma unor cercetări și încercări intensive, s-a ajuns la concluzia că 8-hidroxichinolinatul de cupru este fungicidul cel mai indicat pentru țesături ușoare, iar pentru țesăturile grele, cele mai indicate fungicide sînt complexul „cupru 8" și naftenatul de cupru cu pigmenți care protejează împotriva razelor solare. În țesăturile pentru funii de manila, cel mai eficace s-a dovedit complexul „cupru 8", iar pentru țesăturile de iută, cea mai îndelungată protecție, în condiții tropicale, a dat-o pentaclorfenolatul de cupru.

În vederea alegerii pentru utilizare a fungicidului cel mai adecvat, este indicat a se consulta tabela 1, precum și o serie de articole din literatura de specialitate [4, 9], care dau indicații și recomandări în acest sens.

Ingredienți activi	Concentrația, %
Acetatofenilmercuric	0,01
Sarea de zinc a dimetilditiocarbamatului și 2-mercaptobenztiazolului	0,025
Dimetilditiocarbamat de zinc	0,025
4,5-Diclorobenzoxazolina	0,05
8-Chinolatul de cupru	0,05
2-Mercaptobenzotiazol	0,1
Naftenat de cupru	0,25
N-nitrozo-N-fenilhidroxilamina de cupru	0,25
2,2′-Metilen bis(4-clorofenol)	0,3
Salicilanilida	0,5
Pentaclorfenolatul de trimetilacetilamoniu	0,6
Dehidroabietilamina	0,6
Ciclopentil carboxilat de dodecildimetilbenzilamoniu	0,7
Oleat de cupru	1,5
8-Hidroxichinolinat	4—5

Bibliografie

1. P o p a, C. și D r i m u ș, R. Chimia produselor fitofarmaceutice, 1965, p. 216—288.
2. B l o c k, S. Fungicides An Advanced Treatise by Dewayne C. Torgeson **I**, 1967, p. 379—423.
3. N e m c o v a, J. În: Die Technik, nr. 2, 1968, p. 83—85.
4. T u r n e r, J. și O t h m e r, K. Encycl. Chem. Technol. ed. **I, 10,** 1966, p. 228—236.
5. * * * Brevet francez 1546490 din 22.XI.1968, (Cl. A 61b); C.A. **72,** 1970, 2 548 v.).
6. S t e f a n i a k, K. În: Postepy Mikrobiol. **8,** nr. 1, 1968, p. 157—160. (C.A. 74, 1971, 55005 p.).
7. P a w l o w s k a, Z. În: Postepy Mikrobiol., **8,** nr. 1, 1969, p. 143—145; (C.A. **74,** 19671, 65395 e).
8. D a r b y, R. și K e m p t o n, A. În: Textile Res. J. **32,** p. 548—552.
9. E l e o n o r a H n e c k van der P l a s — Intern. Biodtetrior, Bull., **2** nr. 2, 1966, p. 69—120.



RECENZII

MIHAIL FLORESCU. **Industria chimică și petrochimică din România.** Editura Tehnică, 1972

Lucrarea constă dintr-o colecție de 39 de articole scrise în decurs de aproape două decenii și apărute în diverse publicații, ca: Lupta de clasă, Revista de chimie, Probleme economice, Viața economică, Materialele Congresului al XXXIX-lea de chimie industrială, revista Petrol și gaze, Capitole din unele volume colective, precum și cuvîntări rostite la Marea Adunare Națională. Deși lucrarea pare un mozaic compus din părți distincte, în realitate prezintă un tablou complet și bine proporționat al uimitoarei dezvoltări înregistrate de industria noastră chimică începînd din anul 1944 pînă în prezent.

Lucrarea dezbate probleme trecute, prezente și viitoare sub toate aspectele: bază de materii prime, tehnologii comparate, utilaj chimic, conjunctură, prognoză, organizare, planificare, calitate, preț de cost, învățămînt de toate gradele, directivarea cercetării și proiectării.

Sînt tratate probleme din toate ramurile industriei chimice de bază, de prelucrare și probleme de contingență ale altor ramuri industriale cu industria chimică.

În domeniul bazei de materii prime se discută probleme de foraj și extracție a țițeiului și gazelor, de rafinare a produselor petroliere, de extracția și valorificarea complexă a minereurilor utile. Sînt prezentate problemele industriei anorganice și organice de bază, a materialelor plastice, fibrelor sintetice, cauciucului sintetic și ale prelucrării acestuia, a coloranților, medicamentelor sintetice și naturale etc.

O atenție deosebită se acordă colaborării, pe baze calitative și cantitative, dintre industria chimică și agricultură, în domeniul îngrășămintelor și ale pesticidelor. Cercetătorii, proiectanții, oamenii muncii din întreprinderi, din unitățile administrative, din comerțul exterior, cadrele didactice, studenții vor găsi în această lucrare un ajutor prețios, în ceea ce privește directivarea muncii lor. Trebuie subliniată și valoarea de document istoric a acestei lucrări; nu sînt uitați nici oamenii care au contribuit prin realizările lor la dezvoltarea industriei chimice. Prezentul și viitorul au rădăcinile înfipte puternic în trecut; această lucrare fiind o sursă de exemple și îndreptar pentru cei care vor prelua în viitor sarcinile respective.

Lucrarea în fond dă un răspuns concret la întrebarea: „Cum a fost posibil ca industria chimică a țării noastre să crească în decurs de două decenii de 54 de ori?

CALISTRU, C. și LEONTE, C. **Tehnologia substanțelor anorganice.** Editura didactică și pedagogică București, 1972, 625 p., format 240×165

Un curs destinat studenților, care ține seama de tot ce este nou în acel domeniu, este tot atît de util inginerilor, pînă și celor cu o practică îndelungată, pentru reîmprospătarea și completarea cunoștințelor lor tehnice și chiar pentru modificarea concepțiilor lor în specialitatea respectivă. Cursul, destinat studenților ieșeni care se pregătesc pentru a activa în unitățile industriei noastre chimice anorganice, corespunde întrutotul celor arătate mai sus, prezentînd interes pentru tehnologii, cercetătorii și proiectanții din sectorul anorganic. Aceasta se datorește în primul rînd concepției moderne a autorilor de a aborda problemele legate de tehnologia substanțelor anorganice, concepție care răspunde cerințelor tehnicii actuale, nivelului atins după uriașii pași făcuți în timpul din urmă. Este caracteristic faptul că în marea industrie anorganică aportul adus de cercetarea științifică recentă, de studierea teoretică a proceselor, de dezvoltarea concomitentă a altor domenii înrudite (pornind tot de la o fundamentare teoretică) a permis cunoașterea aprofundată a tehnologiilor și, ca o consecință imediată, realizarea unor giganți industriali de performanțe remarcabile. Aceasta a fost posibilă datorită unui mare număr de lucrări consacrate ingineriei proceselor chimice, teoretizării datelor acumulate și eliminării empirismului în rezolvarea problemelor necesare proiectării și conducerii proceselor respective. Tocmai în această direcție cursul este dezvoltat în mod deosebit și tratează ingineria proceselor chimice anorganice în lumina celor mai noi date.

Autorii au sistematizat într-un mod propriu procesele chimice anorganice, după natura proceselor macroscopice elementare de transformare de masă, obținînd următoarele tipuri: amestecare moleculară — reacție chimică; amestecarea moleculară — reacție chimică — formare și creștere de germeni; dizolvare — reacție; dizolvare — reacție —formare și creștere de germeni; adsorbție — reacție — desorbție; adsorbție — reacție — formare și creștere de germeni; adsorbție — reacție — dizolvare. Problemele esențiale abordate în cadrul fiecăruia dintre tipurile de procese chimice stabilite, constau în elaborarea metodelor de cercetare specifică ingineriei proceselor chimice, în stabilirea metodelor pentru descrierea cantitativă a proprietăților, a echilibrului și cineticii procesului tip, precum și folosirea sistemului de ecuații obținute pentru analiza procesului în vederea optimizării și reglării automate. În acest sens sînt studiate structura procesului, stoichiometria procesului, caracterizarea fazei noi, după care se face o temeinică cercetare termodinamică a procesului. Aceste date cunoscute, se trec la modelarea macrocinetică a procesului și la descrierea matematică bazată pe modelele macrocinetice. Analiza procesului permite astfel stabilirea condițiilor optime de desfășurare, a regimului de lucru și tipului de reactor cel mai indicat. În cadrul „tehnologiilor concrete" se prezintă cele mai importante tehnologii anorganice, exceptînd îngrășămintele minerale și acidul azotic cu derivații săi. Trebuie evidențiat că aceste tehnologii sînt prezentate în mod apropiat de studiul tipurilor de procese la anumite faze esențiale abordîndu-se aspectele menționate. În acest mod sînt prezentate tehnologia acidului sulfuric, a clorului și compușilor anorganici, industria sodei, iar o descriere sumară a tehnologiilor sărurilor anorganice completează această parte a manualului. Dacă inginerii nu vor găsi în partea descriptivă multe elemente de amănunt, vor putea în schimb să-și completeze bine bagajul de cunoștințe teoretice privitoare la aceste tehnologii. Dacă se poate reproșa ceva în legătură cu acest manual, editat în condiții foarte bune, este faptul că nu se găsește în număr suficient în librării, ca și în cazul altor lucrări valoroase.

E. Georgescu, I. Ghejan, T. Filotti, B. Olteanu, V. Bucur, Teodora Mazăre, St. Ştirimin şi I. A. Călin

REACTIVAREA CATALIZATORILOR INDUSTRIALI DE REFORMARE

În procesul de reformare are loc dezactivarea treptată a catalizatorului, ca urmare a modificărilor pe care acesta le suferă. În afară de depunerile de cocs, care se elimină în măsură avansată prin regenerare, au loc modificări fizico-chimice, asupra cărora procesul de regenerare are un efect redus.

Modificările fizico-chimice care se produc sub influenţa condiţiilor de lucru la care este supus catalizatorul sînt: reducerea suprafeţei specifice a suportului şi creşterea proporţiei de macropori, pierderea acidităţii, reducerea accesibilităţii platinei şi depunerea progresivă de impurităţi metalice.

În mare măsură, unele dintre aceste modificări sînt remediate prin aplicarea unor procedee de reactivare, care în ultimii ani au devenit tot mai răspîndite şi mai variate.

Prin aplicarea reactivării se pot reface în mare măsură performanţele catalizatorilor şi, în consecinţă, se poate mări durata de exploatare a unui catalizator pînă la 4—6 ani, ca rezultat al următoarelor îmbunătăţiri:

— refacerea acidităţii catalizatorilor;

— redistribuirea elementului activ—platina, cînd halogenul folosit este clorul;

— reducerea conţinutului de impurităţi metalice cu degajarea corespunzătoare a suprafeţei active a catalizatorului.

Tratamentele de reactivare aplicate nu pot remedia, însă, modificările suferite de suport. La cea mai mare parte din catalizatorii de reformare, după unul sau două cicluri de funcţionare, suprafaţa specifică se reduce sensibil. Acest fapt nu reprezintă, însă, un impediment din punctul de vedere al redispersării platinei, întrucît aceasta ocupă numai circa 1% din suprafaţa suportului [1].

Pe lîngă alte caracteristici, un catalizator de reformare de mare eficacitate trebuie să prezinte o dispersie avansată a platinei.

În cursul exploatării industriale, are loc aglomerarea progresivă a platinei, care are ca rezultat dezactivarea catalizatorului.

În procedeele de reactivare care utilizează clorul sau compuşi ai acestuia, cînd se folosesc condiţii corespunzătoare de lucru, are loc transformarea platinei metalice în platină ionică, prin refacerea complexului Pt—Cl—Al_2O_3, care conduce la dispersarea aglomeratelor rezultate prin sinterizarea cristalitelor de platină în timpul exploatării catalizatorului.

Numeroase publicaţii confirmă formarea complexului arătat, la aplicarea unor tratamente clorurante [1—4]. S-a dovedit, de asemenea, că crearea unui mediu oxidant, în cursul tratamentului de reactivare, favorizează formarea complexului [3]. Transformarea platinei metalice într-o proporţie ridicată în platină ionică duce la intensificarea reacţiilor de aromatizare.

În cursul funcţionării unui catalizator are loc, de asemenea, creşterea progresivă a conţinutului de impurităţi metalice, provenite din materia primă şi din echipamentul instalaţiei. La aplicarea unora dintre procedeele de reactivare, se realizează transformarea parţială a anumitor impurităţi în cloruri volatile, care sînt îndepărtate de pe suprafaţa catalizatorului de către gazele de recirculare.

În domeniul reactivării catalizatorilor au apărut numeroase publicaţii, care indică folosirea a diverse procedee de halogenare.

Cele mai frecvent întîlnite sînt procedeele care utilizează injecţia compusului halogenat în materia primă. Acestea se aplică mai intens după regenerare, în fluxul de alimentare, pînă la atingerea nivelului dorit de halogen [5—7]. Se continuă apoi acidularea prin introducerea în materia primă a unor concentraţii mai reduse de compus halogenat, în timpul ciclului normal de operare. Alte procedee recomandă numai injecţia uniformă a compusului halogenat în materia primă, în proporţii scăzute [8].

Aceste procedee sînt impropriu incluse între procedeele de reactivare, deoarece au particularitatea că realizează numai păstrarea caracteristicilor de aciditate ale catalizatorului, fără a acţiona în direcţia redispersării platinei şi a îndepărtării impurităţilor metalice.

În mod analog se situează şi metodele care recomandă tratarea cu acid clorhidric în mediu reducător, respectiv hidrogen [9, 10].

În procedeele amintite, halogenul se fixează mai puţin rezistent pe catalizator, motiv ce impune adaosul de lungă durată sau continuu al acestuia în fluxul de alimentare. Acest fapt duce la corodarea mai accentuată a echipamentului, care vine în contact cu produsele conţinînd halogen.

Altă serie de publicaţii se referă la reactivarea catalizatorilor folosind clor gazos sau compuşi ai acestuia [10, 11], în mediu oxidant. Unele dintre aceste procedee folosesc în plus şi vapori de apă [12—17].

Dintre acestea, o mare parte ridică dificultăţi tehnologice, datorită faptului că, în prezenţa apei, produsele de descompunere a compusului clorurat sînt mult mai corosive decît acidul clorhidric uscat.

* Lucrarea a fost prezentată la al II-lea Simpozion de cataliză, Sinaia 4—6 noiemb. 1971.

În plus, halogenarea neasociată cu alternanța de medii reducătoare și oxidante duce la rezultate limitate în ceea ce privește efectele de ansamblu ale procedeelor de reactivare.

În cadrul cercetărilor multilaterale privind sinteza și condițiile de exploatare a catalizatorilor de reformare, în I.C.P.T.P.T. s-au făcut studii în scopul refacerii activității catalizatorilor uzați și al prelungirii duratei de exploatare a acestora.

Procedeul pentru care s-a obținut brevet de invenție constă într-un sistem de tratamente succesive care refac activitatea catalizatorului [18, 19].

După acest procedeu, catalizatorului i se aplică — fie înainte de regenerare, fie după — „in situ" sau în afara instalației, o succesiune de tratamente: menținerea catalizatorului în mediu reducător, halogenarea acestuia în mediu reducător, urmată de un tratament oxidant. Trebuie precizat faptul că tratamentele de reactivare menționate se aplică în absența materiei prime.

Reactivarea catalizatorilor de reformare după acest procedeu se face periodic, o dată cu opririle curente pentru revizia instalației. După întreruperea alimentării, catalizatorul este menținut în mediu reducător — în conformitate cu tehnica de lucru adoptată pentru oprirea instalației, realizîndu-se o degajare a suprafeței catalizatorului de hidrocarburile rămase. În continuare, în fluxul de gaze se injectează o clorură alcanică conținînd între 1 și 6 atomi de carbon în moleculă, raportul atomic halogen/hidrogen fiind mai mic decît 1. Cantitatea de compus halogenat este administrată astfel, încît să se depună între 0,4 și 0,7% clor pe catalizator. De altfel, pentru formarea și stabilitatea complexului de Pt—Cl—Al_2O_3, o cantitate de peste 0,6% gr. clor nu mai are o influență vizibilă [1]. Pentru definitivarea formării complexului și a redistribuției platinei, se aplică un tratament oxidant, la temperaturi între 400 și 600°C și presiuni de la atmosferică pînă la cele de regim, obișnuite în procesul de reformare.

Aplicînd acest mod de lucru, se realizează, de asemenea, și o reducere a conținutului de impurități, obținîndu-se un efect complex asupra refacerii activității catalizatorului.

Procedeul elaborat a fost verificat prin numeroase analize asupra catalizatorilor uzați, cît și asupra catalizatorilor reactivați. Activitatea catalizatorilor reactivați a fost determinată atît prin reacții-model pe microreactoare, cît și în instalație micropilot.

În tabela 1 este prezentată activitatea unor mostre de catalizatori uzați și reactivați prin procedeul descris.

Determinarea activității catalizatorilor s-a făcut într-o instalație micropilot cu capacitatea reactorului de 100 cm^3, în următoarele condiții:

presiune = 40 atm.

V. vol. = 2 h^{-1}

raport de recirculare = 12/1 moli H_2/mol. m.pr.

și două niveluri de temperatură de 490°C, respectiv 500°C.

Materia primă folosită a fost o benzină grea hidrofinată, cu distilație 130—190°C. Materia primă utilizată la experimentarea catalizatorului *A* a avut un conținut de naftenice de 34% și de aromatice de 15%. În cazul experimentării catalizatorului *B*, materia primă a fost mult mai defavorabilă pentru reformare: conținutul de naftenice a fost de 22% vol., iar de aromatice de 14% vol.

Așa cum rezultă din tabela 1, prin aplicarea procedeului de reactivare descris, s-a realizat o creștere a cifrei octanice a benzinei cu 3 pînă la 20 unități, iar a conținutului de aromatice cu 5 pînă la 26%. În tabela 1, conținutul de aromatice include și hidrocarburile olefinice; în toate cazurile acestea au fost de ordinul a 1%. Eficacitatea reactivării este în funcție de tipul catalizatorului, de starea sa și de durata de funcționare (vîrsta) a catalizatorului.

Tabela 1

ACTIVITATEA UNOR MOSTRE DE CATALIZATORI UZAȚI ȘI REACTIVAȚI

Catalizator / Caracteristici	Catalizator *A*, după un an de funcționare		Catalizator *B*, după 2 ani de funcționare		
				reactivat	
	regenerat	reactivat după regenerare	regenerat	după regenerare	înainte de regenerare
1. Conținut clor, % gr.	0,18	0,62	0,086	0,47	0,65
2. Activitatea catalitică, prin reformarea în micropilot a unei benzine grele					
2.1. Temperatura 490°C					
— randament (η), % gr.	90,0	81,4	84,0	81,0	85,0
— conținut aromatice (A_r), % vol	44,5	66,7	52,0	61,0	56,5
— COR (fără etilare)	75,0	94,8	83,7	91,0	87,0
— $\eta \times COR \cdot 10^{-2}$	67,5	77,1	70,8	73,0	74,0
— $\eta \cdot COR \cdot A_r \cdot 10^{-4}$	30,0	51,5	36,6	45,0	41,8
2.2. Temperatura 500°C					
— randament (η), % gr.	89,2	76,2	78,0	76,6	77,0
— conținut aromatice (A_r), % vol.	46,5	73,0	58,5	64,0	64,0
— COR (fără etilare)	80,0	98,0	88,7	93,0	92,0
— $\eta \times COR \cdot 10^{-2}$	71,8	74,7	69,1	71,2	70,8
— $\eta \cdot COR \cdot A_r \cdot 10^{-4}$	33,2	54,5	40,4	45,6	45,3

Aşa cum rezultă din tabela 1, procedeul de reactivare poate fi aplicat cu succes atît la catalizatorii cocsaţi, cît şi la cei regeneraţi.

Aplicarea ambelor variante nu necesită investiţii suplimentare şi nu implică dificultăţi tehnologice de realizare. Aplicarea procedeului pe catalizatorul cocsat, înainte de regenerare, realizează, însă, o economie de timp, succesiunea de tratamente fiind posibilă imediat după întreruperea alimentării instalaţiilor industriale, în vederea reviziei generale. Din analiza performanţelor obţinute cu catalizatorul *B* înainte şi după regenerare, se constată că se obţin rezultate comparabile la aplicarea procedeului de reactivare în ambele variante. Din tabela 1 se poate observa că la 490°C se obţine, după reactivarea catalizatorului cocsat, o cifră octanică Research de 87, pentru un randament de benzină reformată de 85% gr. Valoarea expresiilor $\eta \times COR$ şi $\eta \cdot COR. A_r$ este de 74, respectiv 41,8. Cu catalizatorul reactivat după regenerare, se obţine o COR de 91, dar pentru un randament de 81% gr. Expresiile $\eta \cdot COR$ şi $\eta \cdot COR \cdot A_r$, devin 73,0, respectiv 45,0. Reformatul obţinut, însă, la 500°C are COR 92, respectiv 93, pentru valori echivalente ale randamentului; în acest caz, valorile $\eta \times COR$ sînt foarte apropiate: 71,2, respectiv 70,8, de asemenea valorile $\eta \cdot COR \cdot A_r$ sînt echivalente.

În ansamblu, reactivarea catalizatorilor după regenerare duce la rezultate de activitate mai ridicate, în domeniul de exploatare a catalizatorilor la temperaturi mai scăzute; la temperaturi în jurul a 500°C, ambele variante duc, practic, la aceleaşi rezultate. Alegerea uneia sau a alteia din aceste variante se face în funcţie de posibilităţile şi necesităţile instalaţiilor industriale respective.

Ca urmare a rezultatelor obţinute cu procedeul de reactivare descris, acesta a fost experimentat şi la una dintre instalaţiile industriale de reformare existente. Perioada de revizie fiind strict limitată, s-a experimentat industrial numai varianta de reactivare a catalizatorului cocsat. În scopul evaluării rezultatelor obţinute s-au urmărit performanţele catalizatorilor într-o perioadă de 50 de zile imediat următoare pornirii instalaţiei, după reactivare. Valorile obţinute au fost comparate cu perioade anterioare de funcţionare a instalaţiei. Pentru o exprimare mai simplă a rezultatelor, s-a făcut media datelor din fişele de operare, pe cele 50 de zile, atît pentru perioada experimentării reactivării, cît şi pentru perioadele echivalente din ciclurile anterioare.

Reactivarea catalizatorului s-a efectuat după terminarea ciclului IV de operare, astfel încît ciclul V de exploatare a funcţionat cu catalizatorul reactivat.

În ciclul V (după reactivare), în care catalizatorul a intrat cu o „vîrstă" de 2 ani, s-au obţinut rezultate superioare ciclului IV şi chiar şi ciclului III.

În tabela 2 sînt prezentate sumar performanţele realizate în cele trei cicluri de funcţionare, pentru aproximativ aceleaşi temperaturi medii ponderate ale patului de catalizator şi aceleaşi presiuni.

Aşa cum rezultă din tabela 2, în ciclul V după reactivare s-a putut lucra cu o viteză volumară crescută, faţă de ciclul anterior.

Este de remarcat, însă, valoarea mărită a randamentului, faţă de celelalte cicluri anterioare.

Ţinînd cont că prin reformare se prelucrează milioane de tone de benzină, acest spor de randament aduce în plus însemnate cantităţi de benzină reformată.

Se mai poate constata, de asemenea, îmbunătăţirea compoziţiei gazelor de reacţie, prin creşterea concentraţiei hidrogenului, ceea ce reprezintă îmbunătăţirea selectivităţii procesului.

În ceea ce priveşte calitatea materiei prime şi a produsului reformat, se constată următoarele:

Din curba de distilare se constată că finalul benzinei reformate este mai scăzut.

Analiza pe clase de hidrocarburi a materiei prime şi a benzinei reformate arată că conversia la aromatice în ciclul V a fost apropiată de cea din ciclul III şi mult superioară ciclului IV. Se constată că în ciclul IV s-a prelucrat o materie primă deosebit de favorabilă pentru reformare, avînd un conţinut de aromatice + naftenice de 65,7%. Cu toate acestea, în produsul reformat concentraţia aromaticelor a fost de numai 58%, ceea ce este cu mult sub potenţialul calculat numai faţă de conţinutul de naftenice din materia primă.

Tabela 2

PERFORMANŢELE REALIZATE LA EXPERIMENTAREA INDUSTRIALĂ A PROCEDEULUI DE REACTIVARE

Virsta catalizat. / Ciclul / Performanţe	1 an	1 1/2 an	2 ani
	III	IV	V
Debit de prelucrare, %	107,0	100,0	105,8
Spor de randament faţa de ciclul III, % gr.	—	0,63	1,15
Spor de randament faţă de ciclul IV, % gr.	—	—	0,52
Densitatea medie a gazelor de reacţie	0,2710	0,2677	0,2658
Concentraţia hidrogenului în gazele de reacţie, % vol.	80	82	84
Interval de distilare materie primă, °C	124—193	123—192	122—188
Interval de distilare a benzinei reformate (i şi f), °C	80,6—217	74—213	75,2—207
Temperatura la care distilă 60% din benzina reformată, °C	146,3	145,3	144,5
Conţinut hidrocarburi naftenice + aromatice în materia primă, % vol.	56,2	65,7	59,9
Conţinut hidrocarburi aromatice (A_r) în benzina reformată, % vol	60,9	57,9	60,7
COR (fără etilare) a benzinei reformate	90,1	89,8	90,4
Valoarea: $\eta \cdot COR \cdot 10^{-2}$	74,8	75,1	76,1
Valoarea: $\eta \cdot COR \cdot A_r \cdot 10^{-4}$	45,5	45,0	46,2
Grad de aromatizare = % vol. aromatice în produsul reformat/% vol. aromatice + naftenice în materia primă	1,08	0,88	1,02

Dacă se exprimă în mod convenţional „un grad de aromatizare" a materiei prime ca fiind raportul dintre % vol. aromatice în produsul reformat şi totalul aromatice şi naftenice în materia primă, se constată că în ciclul IV acesta are valoarea de 0,88, în timp ce în ciclul V, după reactivare, acesta are valoarea de 1,02; valoarea acestuia în ciclul III este întrucîtva superioară celui realizat în ciclul V.

În ceea ce priveşte cifra octanică a benzinei reformate, se remarcă faptul că în ciclul V aceasta prezintă o valoare medie mai ridicată decît în ciclurile anterioare. Aceasta arată că prin aplicarea procedeului de reactivare se accentuează nu numai capacitatea de aromatizare a catalizatorului, ci şi aceea de izomerizare. Acest fapt este interesant, deoarece reflectă, în special, selectivitatea catalizatorului pentru reacţiile de izomerizare. În concordanţă cu aceasta, este şi densitatea la valoarea cea mai mică a gazelor de reacţie.

În ansamblu, se poate arăta că în ciclul V, după reactivarea catalizatorului, s-au obţinut rezultate superioare de activitate faţă de ciclul anterior III şi, îndeosebi, faţă de ciclul IV. La aprecierea rezultatelor obţinute, trebuie să se ia în consideraţie mai ales „vîrsta" catalizatorului, care în ciclul V depăşise 2 ani.

Recapitulînd avantajele concrete realizate prin aplicarea procedeului de reactivare, se pot arăta următoarele:

— s-a obţinut un spor important de randament de benzină faţă de ciclurile anterioare, deşi catalizatorul se prezenta mai „bătrîn" cu 1 an, respectiv 1/2 an;

— s-a realizat o mărire importantă a capacităţii de prelucrare, faţă de ciclul anterior (IV) de 5,8%. Cantitatea de materie primă prelucrată în ciclul III a fost, însă, mai mare decît în ciclul V, dar cantitatea de produs reformat obţinut în ciclul V a depăşit-o pe cea obţinută în ciclul III, datorită randamentului superior;

— s-a îmbunătăţit calitatea gazelor de reacţie, prin creşterea concentraţiei hidrogenului cu 2 pînă la 4% vol.;

— s-a îmbunătăţit, de asemenea, calitatea benzinei reformate, prin creşterea conţinutului de aromatice şi a cifrei octanice şi prin realizarea unei curbe de distilare mai favorabile.

Calculul economic privind economiile realizate la preţul de cost, ca efect al valorificării superioare a materiei prime, a scos în evidenţă importante beneficii.

Astfel, în comparaţie cu ciclul IV, cînd catalizatorul a funcţionat fără reactivare, în ciclul V, prin aplicarea procedeului de reactivare descris, s-a obţinut o scădere a preţului de cost mediu realizat al produsului reformat, cu aproximativ 21 lei/t faţă de ciclul anterior, cînd s-a aplicat numai regenerarea. Importante economii se realizează, de asemenea, prin decalarea termenului de înlocuire a catalizatorului cu min 11/2 ani.

În concluzie, se poate arăta că, în ceea ce priveşte introducerea procedeului de reactivare în practica rafinăriilor, nu sînt necesare investiţii suplimentare şi nu se ivesc dificultăţi tehnologice de realizare. În varianta reactivării catalizatorului cocsat, procedeul nu reclamă nici o derogare de la sistemul normal de exploatare a instalaţiei.

Cum tratamentul halogenant implică în final un tratament oxidant, excesul de halogen este îndepărtat înainte de începerea ciclului normal de operare, evitîndu-se astfel corodarea echipamentului instalaţiilor, întrucît nu apare necesară rehalogenarea periodică prin introducerea halogenului în materia primă.

Bibliografie

1. Milis, A. G., Wheller, S. şi Cornelius, B. E. The Second Congres on Catalysis, sect. III, paper 113 Paris, 1960.
2. Mc. Henry, W. L., Bertolacini, I. R., Brennan, M. H., Wilson, I. J. şi Seeling, S. H. The Second Congres on Catalysis, secţ. II, paper 117, Paris, 1960.
3. Bursian, R., Kogan, S. şi Davîdova, Z. În: Kinetika i kataliz., III, nr. 6, 1967, p. 1283.
4. Goble, G. H. şi Lawrance, A. P. The Third Congres on Catalysis, Amsterdam, 1965, p. 320.
5. Brevet Neth. 6614074.
6. Brevet U.R.S.S. 149768.
7. Brevet S.U.A. 3278419.
8. Brevet german 968078.
9. Brevet S.U.A. 2785139.
10. Brevet german 1003384.
11. Brevet S.U.A. 3201355.
12. Brevet belgian 630486.
13. Brevet Neth. 6506860.
14. Brevet german 168394.
15. Brevet S.U.A. 3117076.
16. Brevet S.U.A. 3243384.
17. Brevet francez 1298761.
18. Brevet R.S.R. 52963.

V. N. Ioviță, S. Șerban, C. Ioviță, A. Popa și R. Franchy

Structura și compoziția de fază a sistemului catalitic oxid de fier-oxid de crom în procesul de convertire a CO la CO_2 cu vapori de apă

Studiul structurii și al compoziției de fază la catalizatorii solizi a dat rezultate importante la identificarea componenților activi responsabili de activitatea catalizatorilor.

În cazul catalizatorilor micști formați din doi oxizi cum este și cazul catalizatorului clasic de oxid de fier — oxid de crom, pentru conversia oxidului de carbon cu vapori de apă, s-a constatat că activitatea este diferită nu numai datorită compoziției chimice, adică a raportului cantitativ al celor doi oxizi, ci și datorită influenței reciproce a lor, influență ce diferă după modul de preparare a catalizatorilor.

În lucrarea efectuată de autori s-au urmărit transformările de fază care au loc în timpul tratamentului termic de uscare și de calcinare și raportul semicantitativ dintre componenții structurali ce apar în urma acestui tratament.

Partea experimentală

Folosind tehnica coprecipitării hidroxizilor de fier și de crom din sulfat feros și anhidridă cromică cu soluție de hidroxid de sodiu, s-au preparat trei tipuri de catalizatori, notați cu: A_1, A_2, A_3, care diferă între ei prin *p*H-ul soluției la sfîrșitul precipitării. ($A_1 = 9$, $A_2 = 8{,}5$, $A_3 = 8$). În toate cazurile, temperatura de precipitare a fost de 50°C. Precipitatele spălate s-au uscat 16 ore la 110°C și s-au calcinat 7 ore la 480°C.

S-au mai preparat în același mod încă două tipuri de catalizatori, notați cu B și C, la care s-au variat condițiile tratamentului termic, astfel: la catalizatorul de tip *B*, precipitarea s-a făcut la 60°C și s-a redus la jumătate timpul de uscare — timpul și temperatura de calcinare rămînînd aceleași —, iar la catalizatorul de tip *C*, precipitarea s-a făcut la 80°C, iar timpul de uscare și de calcinare s-a redus la 5, respectiv 4 ore, la aceeași temperatură (110°C pentru uscare și 480°C pentru calcinare).

Pentru comparație, s-a folosit o probă de catalizator industrial, care se prepară prin extrudarea unei paste obținute la malaxarea oxidului de fier cu soluție acidă de anhidridă cromică. Extrudatele se usucă 6 ore la 120°C și se calcinează 4 ore la 500°C.

Pe aceste probe de catalizatori s-au făcut următoarele studii:

— Activitatea catalitică în reacția de oxidare a CO la CO_2 cu vapori de apă.

— Analiza termodiferențială, pentru a urmări evoluția proceselor exoterme care au loc datorită recristalizării componenților.

— Studii de raze X pe probe calcinate în domeniul temperaturilor la care pe curba DTA s-au obținut picuri exoterme, pentru determinarea fazelor cristaline.

— O analiză semicantitativă prin raze X pe probe calcinate la temperatura maximă (480°C pentru tehnica de coprecipitare și 580°C pentru catalizatorul industrial), pentru a stabili raportul dintre componenți.

Rezultate și discuții

În determinările de activitate a catalizatorilor s-a pornit de la un amestec de gaze cu un conținut de 20% CO, lucrîndu-se cu un raport abur/gaz de 1,86/1. Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 1 din care, se observă că, din seria catalizatorilor A_1, A_2, A_3, catalizatorul A_1 are cea mai bună activitate la temperatura cea mai joasă (0,78% CO rămas neconvertit la 360°C). O dată cu creșterea temperaturii de precipitare și scurtarea timpului de uscare și de calcinare (catalizatorii de tipul *B* și *C*) activitatea scade. Se mai observă de asemenea că toți catalizatorii preparați prin coprecipitare au activitate mai bună decît catalizatorul industrial preparat prin malaxare și extrudare.

Pentru analiza termodiferențială se prezintă două grupe de curbe: prima pentru seria catalizatorilor

Tabela 1

Temperatura, °C	TIPUL DE CATALIZATOR — conținut de oxid de carbon rămas neconvertit					
	A_1	A_2	A_3	*B*	*C*	catalizator industrial
360	0,78	1,8	1,7	1,3	2,1	2,8
370	0,9	1,2	1,5	1,25	1,75	2,5
380	0,95	0,86	1,3	1,2	1,6	2,3
390	1,1	0,92	1,03	1,17	1,5	2,1
400	1,25	0,96	1,02	1,15	1,45	2,0
410	1,3	1,05	1,2	1,12	1,4	1,8
420	1,35	1,13	1,25	1,35	1,35	1,6
450	1,6	1,23	1,4	1,8	2,30	1,5
500	2,2	1,63	2,25	2,4	3,2	2,2

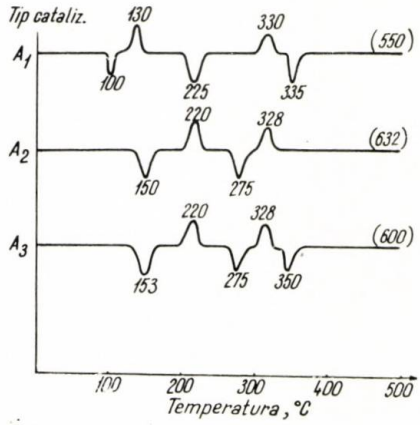


Fig. 1.

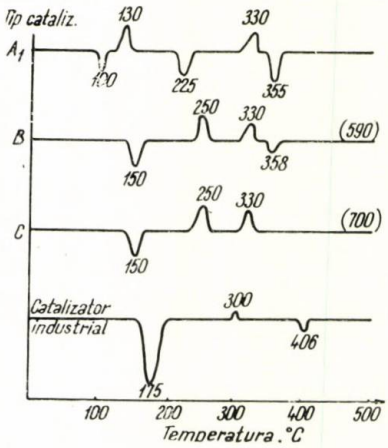


Fig. 2.

A_1, A_2, A_3 la care se constată cîte două efecte exoterme (fig. 1). La catalizatorul de tip A_1, primul efect exoterm are loc la temperatura de 130°C, iar la catalizatorul de tip A_2 şi A_3, acest efect apare la 220°C (în mod corespunzător şi actitivatea maximă a catalizatorului de tip A_1 are loc la temperatură mai joasă — 360°C faţă de 390—400°C).

Analiza prin raze X indică, pentru acest prim efect exoterm existenţa următoarelor faze cristaline: 1) oxid (cubic) de crom (III); 2) γ-Fe_2O_3; 3) Fe_3O_4; urme de Fe_2O_3, Cr_2O_3, α-Fe_2O_3 şi CrO_3.

Se remarcă existenţa fazei de magnetit în catalizator, chiar la temperatura de 130°C şi s-ar putea explica activitatea la temperatură mai joasă a catalizatorului de tip A_1 prin formarea mai devreme a structurii sale cristaline.

Pentru al doilea efect exoterm, care are loc la toate tipurile la 328—330°C, compoziţia de fază este următoarea:

1) oxid (cubic) de crom (III); 2) $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$; 3) Fe_3O_4; 4) γ-Fe_2O_3; urme de α-Fe_2O_3 şi CrO_3.

La această temperatură se vede că apare o nouă fază cristalină, soluţia solidă Fe_2O_3—Cr_2O_3.

Cea de-a doua grupă de curbe termodiferenţiale prezintă comportarea catalizatorilor A_1, B şi C, în comparaţie cu catalizatorul industrial (fig. 2).

O primă observaţie este aceea că la catalizatorii A_1, B şi C apar cîte două efecte exoterme, în timp ce la catalizatorul industrial apare un singur efect la 300°C.

Cea de-a doua observaţie este că primul efect exoterm la catalizatorii B şi C este deplasat spre temperaturi mai mari faţă de catalizatorul A_1.

Pentru primul efect exoterm compoziţia de fază este următoarea:

Catalizatorul A_1	*Catalizatorii B şi C*
1. Oxid (cubic) de crom (III)	1. γ-Fe_2O_3
2. γ-Fe_2O_3	2. α-Fe_2O_3
3. Fe_3O_4	3. $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$
urme Fe_2O_3, Cr_2O_3, α-Fe_2O_3 şi CrO_3	4. Oxid (cubic) de crom (III), urme CrO, CrO_3, Fe_3O_4

deci, la catalizatorii B şi C, la această temperatură, magnetita apare numai în urme, în schimb apare faza de soluţie solidă — Fe_2O_3—Cr_2O_3.

Pentru cel de-al doilea efect exoterm compoziţia de fază este:

Catalizatorul A_1	*Catalizatorul B şi C*	*Cataliazatorul industrial*
1. oxid (cubic) de crom (I I)	1. oxid (cubic) de crom (III)	1. α-Fe_2O_3
2. $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$	2. γ-Fe_2O_3	2. $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$
3. Fe_3O_4	3. α-Fe_2O_3	3. urme γ-Fe_2O_3 · Fe_3O_4
4. γ-Fe_2O_3	4. $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$	oxid (cubic) de
urme α-Fe_2O_3 şi Cr_2O_3	5. Fe_3O_4 urme CrO_3 şi CrO_2	crom (III)

Se remarcă pentru catalizatorul industrial prezenţa numai în urme a magnetitei şi lipsa unui compus cristalin independent al cromului.

Analiza semicantitativă la temperatura maximă de calcinare arată că spinelul de magnetită este conţinut în aceeaşi proporţie la toţi catalizatorii preparaţi prin coprecipitare, şi numai în urme la catalizatorul industrial.

În seria catalizatorilor A_1, A_2 şi A_3 se constată că în catalizatorul A_1, conţinutul de γ-Fe_2O_3, oxid (cubic) de crom (III) şi α-Fe_2O_3 este mai mic decît la catalizatorii de tip A_2 şi A_3. Probabil, aceste faze cristaline contribuie în măsură mai mică la activarea catalizatorului.

Catalizatorii B şi C prezintă aceeaşi proporţie între fazele lor cristaline, dar există deosebiri între catalizatorii din seria B, C şi A_1—A_3.

Catalizatorii B şi C conţin în cantităţi mai mari fazele cristaline oxid (cubic) de crom (III), γ-Fe_2O_3 şi α-Fe_2O_3, decît catalizatorii A_1—A_3, dar conţin aceeaşi proporţie de soluţie solidă Fe_2O_3—Cr_2O_3. Comparînd catalizatorii obţinuţi prin coprecipitare cu catalizatorii industriali obţinuţi prin malaxare şi extrudare în privinţa analizei lor semicantitative, se constată că acesta din urmă conţine soluţia Fe_2O_3—Cr_2O_3 şi α-Fe_2O_3 în cantitate mai mare.

În concluzie, se poate spune că fazele cristaline: oxid (cubic) de crom (III) γ-Fe_2O_3, α-Fe_2O_3 şi soluţia solidă Fe_2O_3—Cr_2O_3 nu influenţează direct activitatea catalizatorului de oxid de fier—oxid de crom în reacţia de convertire a oxidului de carbon cu vapori de apă; s-ar putea, însă, ca proporţia dintre aceste componente să influenţeze temperatura de reducere a lor la Fe_3O_4, singura fază existentă în catalizatorii reduşi.

Bibliografie

1. Szabo, A. În: Studii şi cercetări de chimie, **18**, nr. 1, 1970.
2. Schwab, G. M. Simpozion internaţional asupra reactivităţii solidelor, 1964, München.
3. A.S.T.M. Powder diffractior file, 6—0532.

◇ ◇ ◇ ◇

Emilia Vărzaru

OBȚINEREA PARTICULELOR FINE DE GRANAȚI ȘI PEROVSCHIȚI

În vederea efectuării unor studii cu privire la influența ionilor de pămînturi rare asupra cîmpului cristalin la nuclee de Al și Co, s-au preparat compuși oxidici cu structură de perovschit și granat de tipul $RMeO_3$ și, respectiv, $R_3Me_5O_{12}$, unde R = Y sau pămînturi rare, ca: Sm, Dy, Gd, Er, Ho, La (toate sînt trivalente), iar Me = Al^{3+} sau Co^{2+}.

Tehnica ceramică uzuală, care constă în omogenizarea oxizilor în moară cu bile, necesită o temperatură foarte înaltă (1400°C) și un timp îndelungat (cîteva zeci de ore), pentru a avea loc reacția în fază solidă a celor doi oxizi, precum și măcinarea repetată a probelor, pentru a li se asigura o omogenizare cît mai bună; acest fapt poate duce și la impurificarea probelor.

O altă tehnică de obținere a particulelor fine de granați și perovschiți, este cea a precipitării sărurilor metalice sub formă de hidroxizi [1, 2] sau a utilizării unui compus organic, care conține atomul de metal dorit [3]. Prin aceste metode s-au preparat granați în care ionul trivalent a fost Fe^{3+} sau ferite spinelice.

Studiile făcute în laboratorul nostru au necesitat obținerea granaților sau perovschiților cu Me = Al^{3+}. Metoda aplicată a fost cea a precipitării sărurilor metalice sub formă de hidroxizi cu ajutorul NH_4OH concentrat în soluție. În cazul compusului cu Al, a trebuit să se lucreze cu o sare care la precipitare cu NH_4OH, pentru obținerea $Al(OH)_3$, să nu dea ca produs secundar de reacție $ClNH_4$, care la calcinare dă următoarea reacție de descompunere:

$$ClNH_4 = NH_3 + ClH \qquad (1)$$

Prezența HCl este dăunătoare, întrucît are loc o redizolvare a coprecipitatului însoțită de volatilizarea unei părți din probă prin fenomenul de transport chimic. Acest lucru nu are loc cînd precipitarea se face în soluție azotică și cînd sarea de Al de la care se pornește nu conține ionul Cl^-:

$$NO_3NH_4 = N_2O + 2\,H_2O \qquad (2)$$

Coprecipitatul de hidroxizi este filtrat, spălat cu apă caldă, uscat în etuvă și apoi descompus la o temperatură potrivită.

Modul de lucru

Se pornește de la R_2O_3 (R = Sm, Dy, Er, Gd, Ho, La și Y) și acetat bazic de Al — $Al(OH)\cdot(C_2H_3O_2)_2$ — în cantități stoichiometrice calculate din formulele granaților și perovschiților ($R_3Me_5O_{12}$ și $RMeO_3$). Ambele se dizolvă în HNO_3 concentrat. Soluțiile obținute se amestecă și se face o precipitare omogenă, cu soluție concentrată de NH_4OH. Cînd precipitatul este depus, se încearcă în soluția limpede dacă precipitarea este completă. Se filtrează, prin pîlnie Büchner, se spală de 3—4 ori cu apă caldă (nu este necesară o spălare îndelungată deoarece produșii secundari ai reacției chimice — NH_4NO_3, NH_4CH_3COO sînt îndepărtați prin calcinare și nu influențează precipitatul), se usucă în etuvă și apoi se presinterizează la 700—1000°C, cînd hidroxizii se descompun, avînd loc reacția, în fază solidă, de obținere a granaților sau perovschiților.

Concluzii

Metoda expusă în lucrare a fost aplicată la granații de Al, dînd rezultate bune. S-au obținut pulberi fine, omogene, cu temperaturi de sinterizare mici față de cele necesare pulberilor obținute prin metoda ceramică. S-a preparat un număr mare de compuși într-un timp mult mai scurt. De asemenea, știindu-se cît de mică este reactivitatea chimică a Al_2O_3 folosit la prepararea granaților și perovschiților prin metoda ceramică, fapt care duce la un tratament îndelungat al probelor pentru obținerea structurilor dorite, aplicarea acestei metode înlătură dezavantajele arătate.

Analiza structurală a probelor preparate prin metoda propusă, a arătat o bună omogenitate a lor, obținîndu-se compuși monofazici, bine cristalizați. Aceste rezultate se obțin uneori și la compozițiile preparate prin metodele clasice; ele necesită, însă, un timp îndelungat de tratament și temperaturi mult mai ridicate, ceea ce face ca aplicabilitatea lor să fie mult redusă.

Avantajele metodei propuse în lucrare constă tocmai în timpul scurt de tratament termic în care are loc reacția de obținere a granaților și perovschiților — fapt care o face să fie mult mai operativă în comparație cu cele clasice —, cît și în omogenitatea structurală a probelor obținute.

Bibliografie

1. Wolf, W. P. și Rodrigue, G. P. În: J. Appl. Phys. **29**, 1958, p. 105.
2. Sato, T. În: IEEE Trans. MAG **6**, 1970, p. 619.
3. Schuele, W. F. În: J. Phys. Chem. **63**, 1959, p. 83.

◇ ◇ ◇ ◇

RECENZII

D. NEGOIU: **Tratat de chimie anorganică, vol. I. Chimie generală,** Ed. tehnică, Bucureşti, 1972, 1062 p., format 250 × × 175 mm.

Literatura de specialitate din domeniul chimiei anorganice, din ţara noastră, a fost merituos completată prin apariţia tratatului de chimie anorganică, elaborat de D. Negoiu. Lucrarea este prevăzută să apară în trei volume, dintre care primul se referă la cele mai importante probleme ale chimiei generale, iar celelalte două volume, la prezentarea elementelor şi combinaţiilor lor.

Volumul întîi al lucrării cuprinde, în 24 capitole, cele mai importante probleme de chimie fizică, a căror cunoaştere este indispensabil necesară înţelegerii chimiei anorganice în lumina teoriilor moderne. Fiecare din aceste capitole se referă la un aspect distinct al chimiei fizice. Astfel, după primele capitole introductive în domeniul chimiei referitoare la istoricul chimiei, (în care s-a arătat pe scurt şi dezvoltarea chimiei în ţara noastră, de la începuturile ei pînă în zilele noastre), obiectul şi poziţia chimiei în raport cu alte ştiinţe, noţiuni generale cu privire la stările de agregare a materiei şi la elemente chimice, metodele experimentale ale chimiei, analiză şi sinteze — sînt prezentate legile combinaţiilor chimice şi teoria atomo-moleculară. Starea gazoasă reprezintă obiectul unui capitol aparte, care se ocupă cu problemele fundamentale referitoare la gaze ideale, teoria cinetică a gazelor, mecanico-statistică şi gaze reale.

În capitolul referitor la determinarea maselor atomice sînt date şi unele noţiuni utile referitoare la nomenclatura uzuală şi raţională a unor combinaţii chimice de bază.

După prezentarea sistemului periodic al elementelor, cu discutarea proprietăţilor periodice şi neperiodice, se trece la discutarea structurii atomilor, atît în ceea ce priveşte învelişul electronic, cît şi nucleul atomic, acest din urmă capitol cuprinzînd în mod logic radioactivitatea naturală şi artificială.

Capitolul referitor la legături chimice cuprinde atît problemele fundamentale referitoare la legăturile chimice propriu-zis, legătura ionică şi legătura covalentă — cît şi cele cu privire la legătura de hidrogen, legături prin forţe van der Waals şi legătura metalică. Ca o continuare logică a acestui capitol se discută teoria rezonanţei cu exemplificări ilustrative prin diferiţi compuşi anorganici şi organici.

Capitolul următor se referă la diferitele probleme legate de starea solidă: cristalele şi cristalizarea, structura cristalelor, tipuri de reţele cristaline, izomorfism, polimorfism etc.

Dintre proprietăţile moleculelor, deosebită atenţie a fost acordată proprietăţilor magnetice şi spectrelor moleculare, ţinînd seamă că aceste proprietăţi sînt fundamentale pentru determinarea multor substanţe chimice. După prezentarea unor probleme referitoare la termodinamică chimică şi termochimie, se trece la capitolul cu privire la starea lichidă, în care se abordează şi aspecte referitoare la soluţii şi osmoză. Urmează apoi un capitol cu privire la legea fazelor şi un capitol referitor la starea coloidală. Echilibrul chimic, ca unul din aspectele fundamentale ale chimiei fizice, formează obiectul unui capitol aparte, care se referă atît la legea acţiunii maselor, cît şi diferite echilibre chimice în sisteme omogene şi heterogene. În cadrul capitolului de electrochimie sînt prezentate probleme referitoare la mobilitatea ionilor, conductibilitatea electrică a electroliţilor, forţa electromotoare a pilelor, termodinamica pilelor reversibile, potenţial de electrod, oxidare şi reducere, cinetica proceselor de electrod etc.

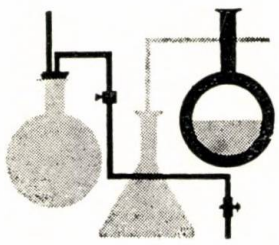
Teoria disociaţiei electrolitice face introducerea în capitolul referitor la teoria acizilor şi bazelor în care sînt arătate aspectele fundamentale cu privire la teoria transferului de protoni, teoria electronică a acizilor şi bazelor, echilibre protolitice, hidroliză, neutralizare etc. Un capitol important din lucrare se referă la cinetica chimică: cinetica formală, teoria proceselor elementare, teoria stărilor de tranziţie, mecanisme de reacţie, atomi şi radicali liberi, reacţii înlănţuite. După un capitol de fotochimie — legile fotochimiei, absorbţia luminii, fenomene fotofizice, reacţii fotochimice — volumul cuprinde drept capitol final noţiunile referitoare la cataliza omogenă şi cea heterogenă. Lucrarea a fost elaborată la un nivel superior, cuprinzînd şi numeroase demonstraţii matematice. Ea se adresează chimiştilor şi inginerilor chimişti din învăţămînt, cercetare şi producţie, cum şi studenţilor din facultăţile de specialitate, drept îndrumar sau material documentar pentru completarea cunoştinţelor.

D. NEGOIU: **Tratat de chimie anorganică, vol. II, Nemetale** Ed. tehnică, Bucureşti, 1972, 1135 p. format 250 × 175 mm.

Volumul II din tratatul de chimie anorganică prezintă dezvoltarea unei părţi a chimiei anorganice, şi anume a patru grupe principale a sistemului periodic. Începutul îl prezintă descrierea gazelor rare, considerate de autor că formează grupa zero din sistemul periodic. Pentru fiecare din gaze rare se arată starea naturală, posibilităţile de obţinere, proprietăţile fizice cît şi proprietăţile chimice, respectiv combinaţiile gazelor rare, cunoscute pînă în prezent. Se insistă asupra structurii acestor compuşi şi se comentează tipul de legături care există în ei, ştiut fiind că compuşii gazelor rare — adică a elementelor considerate pînă recent total inerte — formează o ramură nouă a chimiei anorganice. În continuare se descrie hidrogenul, element considerat de autor ca făcînd parte din grupa VII-a principală.

În cadrul grupelor principale ale sistemului periodic (grupa halogenilor, grupa oxigenului, grupa azotului şi grupa carbonului) VII—IV, sînt apoi descrise atît elementele din grupele respective, cît şi combinaţiile lor cu alte elemente. La fiecare descriere se insistă asupra proprietăţilor fizice şi chimice ale substanţei respective. Se prezintă structura lor stabilită pe baza teoriilor şi experimentărilor moderne şi se menţionează importanţa lor ştiinţifică şi — dacă este cazul — tehnică; sînt descrise clase noi de compuşi, cum sînt: compuşii heterociclici, polimerii anorganici, compuşii organici ai elementelor etc.

În întreaga lucrare s-a insistat să se dea explicaţii teoretice celor mai variate noţiuni. Trebuie remarcată iniţiativa autorului de a se folosi pentru prima dată într-un tratat de chimie anorganică din ţara noastră a nomenclaturii chimice în conformitate cu regulile Uniunii internaţionale de chimie pură şi aplicată. Lucrarea elaborată pe baza unui vast material documentar se adresează, ca şi primul volum din tratat, chimiştilor şi inginerilor chimişti din învăţămînt, cercetare şi producţie, cum şi studenţilor din facultăţile de specialitate.



Domnița Breban și Fr. A. Gothard

STUDIUL ECHILIBRELOR LICHID-VAPORI PE BAZA PROPRIETĂȚILOR DE EXCES

OBȚINEREA UNOR DATE DE ECHILIBRU IZOBARE FOLOSIND COEFICIENȚI DE ACTIVITATE LA DILUȚIE INFINITĂ, DETERMINAȚI PE CALE CROMATOGRAFICĂ

Introducerea în ecuațiile coeficienților de activitate de tip Margules a unor funcții de temperatură, folosind variația în funcție de temperatură a entalpiei libere de exces, permite extinderea posibilităților de generalizare a datelor de echilibru pe baza acestor ecuații [1—3]. În unele cazuri funcția de temperatură a coeficienților de activitate poate fi calculată și din valorile determinate la mai multe temperaturi prin metoda cromatografică binecunoscu ă, ca în cazul unor substanțe volatile la diluție infinită, în solvenți de distilare extractivă [4, 5, 7, 10]. Această metodă se aplică frecvent pentru a se obține valori orientative în vederea selecționării solvenților de distilare extractivă, datorită faptului că este relativ simplă și rapidă și permite obținerea coeficienților de activitate în mod simultan pentru o întreagă grupă de substanțe, fără separarea, respectiv purificarea lor. Datorită acestui fapt ar fi deosebit de utilă extinderea domeniului în care pot fi folosite informațiile care se obțin din determinări cromatografice asupra echilibrului lichid-vapori.

Metoda cromatografică furnizează, însă, numai o parte din valorile necesare calculului datelor de echilibru, și anume al coeficienților de activitate la diluție infinită, al componenților volatili în solvent. Pentru a obține date de echilibru lichid-vapori complete, din date cromatografice, trebuie alese și ecuațiile potrivite pentru corelarea datelor la concentrații finite. De asemenea trebuie calculate, cel puțin aproximativ, valorile parametrilor care reprezintă logaritmul coeficienților de activitate ai solventului la diluții infinite în componenții volatili, la punctele de fierbere a acestora.

În cele ce urmează, pentru rezolvarea acestor probleme se indică unele soluții bazate pe relațiile folosite la generalizarea datelor de echilibru lichid — vapori, soluții care pot fi considerate ca aplicații ale metodelor de obținere a datelor de echilibru din proprietăți de exces [3].

Valoarea coeficienților de activitate la diluție infinită a componenților volatili (i), la punctul de fierbere a solventului (j), poate fi calculată din cel puțin trei valori ale coeficienților de activitate γ_i^0 determinați cromatografic la trei valori de temperatură, folosind ecuațiile care rezultă prin integrarea:

$$\frac{-(\Delta \bar{H}_i^0)}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^0}{\partial T}\right)_P \qquad (1)$$

Pentru variația entalpiei de exces în funcție de temperatură, în intervalul în care se urmărește generalizarea datelor de echilibru lichid-vapori, poate fi folosită cu rezultate bune [3] relația simplificată:

$$(\Delta \bar{H}_i^0) = a_i + b_i \cdot T \qquad (2)$$

încît prin integrarea ecuației (1) se obține:

$$A = \lg \gamma_i^0 = \frac{a_i}{2{,}303RT} - \frac{b_i}{R} \cdot \lg T + c_i \qquad (3)$$

În ceea ce privește alegerea tipului de ecuație pentru calculul datelor de echilibru la diluții finite, [6] studiile comparative efectuate pe un mare număr de sisteme, între care și hidrocarburi și solvenți de distilare extractivă, arată că dispersiile cele mai mici ale valorilor calculate pentru entalpia liberă de exces și pentru căldurile de amestec se obțin la corelarea datelor folosind ecuații ce rezultă din funcțiile de tip Margules:

$$\lg \gamma_i = x_j^2 \cdot [A + 2x_i (B - A)]; \quad \lg \gamma_j = x_i^2 \cdot [B + 2x_j (A - B)]. \qquad (4)$$

În domeniul concentrațiilor mari de solvent, termenul $2x_i (B—A)$ poate fi neglijat față de A, care în cazul sistemelor formate din hidrocarburi și solvenți de distilare extractivă este de ordinul unității. Domeniul de concentrații în care coeficienții de activitate γ_i pot fi calculați folosind numai parametrul A poate fi extins dacă în loc de a neglija parametrul B, față de A, se admite $B = A$, adică se admite că sistemul respectiv este simetric. Așa cum se poate constata pe baza examinării datelor din literatură [8, 9], această ipoteză reprezintă o aproximație acceptabilă în cele mai multe cazuri, deoarece, în sistemele hidrocarburi — solvenți de distilare extractivă, coeficienții de activitate la diluție infinită, pentru componentul volatil și solvent, au valori destul de apropiate. Observînd, de asemenea, că valorile coeficienților de activitate a hidrocarburilor, la diluții infinite în solvenții respectivi, au valori mai mari decît cele ale solvenților la diluție infinită în hidrocarburi $\gamma_i^0 > \gamma_j^0$, și cum atît γ_i^0, cît și γ_j^0 scad cu creșterea temperaturii, s-a examinat posibilitatea de a extinde aproximația $A = B$ pentru determinarea parametrului B asupra funcției de temperatură a parametrilor, deci în forma $A(T) = B(T)$, ceea ce revine la calculul datelor de echilibru lichid-vapori cu ajutorul ecuațiilor propuse pentru extrapolarea datelor [3], utilizînd ca parametrii în

ecuațiile Margules (4) aceleași funcții (3) calculate din coeficienții de activitate la diluții infinite.

În cazul sistemelor pentru care se poate aplica simetria $A\ (T) = B\ (T)$, ecuațiile coeficienților de activitate care se obțin prin înlocuirea funcțiilor (3) în ecuațiile Margules se simplifică, față de cele aplicate în cazul general [3]:

$$\lg \gamma_1 = x_2^2 \cdot \left[\frac{a_1}{2{,}303RT} - \frac{b_1}{R} \cdot \lg T + c_1 \right]$$
$$\lg \gamma_2 = x_1^2 \cdot \left[\frac{a_1}{2{,}303\,RT} - \frac{b_1}{R} \cdot \lg T + c_1 \right] \qquad (5)$$

În cazul în care se calculează date de echilibru lichid-vapori la presiuni mai mari de o atmosferă absolută, se recomandă folosirea corecțiilor cunoscute pentru neidealitatea amestecului de vapori, ca și în cazul altor metode de obținere a datelor respective.

În cele ce urmează se exemplifică modul în care se obțin pe această cale ambii parametri din ecuațiile coeficienților de activitate, plecînd numai de la coeficienții de activitate la diluții infinite pentru componenții volatili obținuți cromatografic în cazul sistemelor formate din hidrocarburi C_5 și acetonitril. În acest scop, se folosesc coeficienții de activitate ai hidrocarburilor C_5 la diluție infinită în acetonitril, publicați de P a v l o v și colaboratorii [7]. Rezultatele obținute se compară apoi cu valorile calculate prin extrapolare la diluție infinită pe baza unui studiu experimental direct, efectuat de Ogorodnikov și colaboratorii [8].

Valorile coeficienților de activitate la diluție infinită în acetonitril, obținute pe cale cromatografică la temperaturile de 20, 40 și 60°C, sînt reproduse în tabela 1, iar în tabela 2 sînt date valorile a_i, b_i, și c_i calculate pe baza acestora, utilizînd ecuațiile (3).

Tabela 1

COEFICIENȚII DE ACTIVITATE LA DILUȚIE INFINITĂ ÎN ACETONITRIL ȘI HIDROCARBURI C_5 [7]

Hidrocarbura	Temperatura, °C		
	20	40	60
Izopentan	26,33	20,86	16,5
Izopren	6,35	5,59	4,95
2-Metilbutena-1	12,80	10,52	8,72
2-Metilbutena-2	13,03	10,69	8,83
n-Pentena-1	13,80	11,29	—
n-Pentena-2	13,40	11,02	—

Tabela 2

VALORILE CONSTANTELOR ÎN ECUAȚIILE (3) PENTRU SISTEMELE HIDROCARBURI C_5 + ACETONITRIL

Hidrocarbura	a_i	b_i	c_i
Izopentan	6056,50960	—12,85339	—19,05697
Izopren	2624,12510	— 4,83612	— 7,16052
2-Metilbutena-1	4126,76184	— 7,73489	—11,57683
2-Metilbutena-2	4774,05388	— 8,73207	—13,29036
n-Pentena-1	1829,08148	0	— 0,22534
n-Pentena-2	1796,3509	0	— 0,21369

În cazul *n*-pentenelor, în lucrarea citată [7] nu se dau valorile coeficienților de activitate decît la două temperaturi; de aceea, s-a neglijat termenul în lg T din ecuațiile (3) ($b_i = 0$).

În tabela 3 sînt reproduse valorile coeficienților de activitate publicate de O g o r o d n i k o v și colaboratorii [8] pentru sisteme de hidrocarburi C_5 și acetonitril folosite în extrapolarea la diluție infinită. În acest scop s-au folosit relațiile:

$$\Gamma_1 = \frac{\lg \gamma_1}{x_2^2} = A + 2x_1\,(B - A);$$
$$\Gamma_2 = \frac{\lg \gamma_2}{x_1^2} = B + 2x_2\,(A - B). \qquad (5)$$

care în coordonate $\Gamma - x$ reprezintă drepte cu coeficientul unghiular $2\,(A - B)$ respectiv $2\,(B - A)$, deci egale și de semn contrar pentru cele două funcții (5).

Tabela 3

COEFICIENȚII DE ACTIVITATE ÎN SISTEME DE HIDROCARBURI C_5 + ACETONITRIL DUPĂ O G O R O D N I K O V ȘI COLABORATORII [8] ȘI FUNCȚIILE FOLOSITE PENTRU EXTRAPOLAREA LA DILUȚIE INFINITĂ

x_1	izo-Pentan	1-Pentena	2-Pentena	2-metil-butena-2	Izopren
	valori pentru $\lg \gamma_1/x_2^2$				
0,0*	1,410	0,860	1,070	0,840	0,680
0,1	1,220	0,891	1,000	0,908	0,685
0,2	1,085	1,070	0,954	0,928	0,700
0,3	1,065	0,941	0,940	0,935	0,690
0,4	1,100	0,970	0,967	0,962	0,700
	valori pentru $\lg \gamma_2/x_1^2$				
0,6	1,110	0,870	0,920	0,880	0,670
0,7	1,070	0,880	0,922	0,880	0,653
0,8	1,090	0,920	0,943	0,910	0,673
0,9	1,170	0,981	1,010	0,930	0,735
1,0*	1,250	1,060	1,200	0,945	0,760

* Pentru $x_1 = 0$ și $x_1 = 1$ se dau valorile obținute prin extrapolare

În tabela 4 se compară valorile coeficienților de acrivitate la diluție infinită, calculate din date cromatografice în modul arătat, și valorile care se obțin prin extrapolare.

Se poate observa că, în cazul sistemelor formate din izopren, 2-metil-butenă-2 și *n*-pentenă-1 + acetonitril, coeficienții de activitate pentru hidrocarburi,

Tabela 4

COMPARAREA COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE LA DILUȚIE INFINITĂ

Sistemul	γ_1^0		γ_2^0	
	experim.	calculat	experim.	calculat
Izopentan-acetonitril	27	14,9	18	23,9
Izopren-acetonitril	4,8	4,61	5,78	5,79
2-Metilbutena-2-acetonitril	7,7	7,25	8,8	10,1
n-Pentena-1-acetonitril	7,3	8,0	11,5	12,44
n-Pentena-2-acetonitril	10,5	7,84	13	11,38

la diluție infinită în acetonitril, obținuți pe cale cromatografică se apropie de cei obținuți prin extrapolare, pe baza datelor experimentale. De asemenea, coeficienții de activitate pentru acetonitril, calculați din cei pentru hidrocarburi, folosind ecuațiile (3), reprezintă aproximații bune ale valorilor ce rezultă din datele experimentale.

În cazul acestor sisteme, funcțiile Γ_1 și Γ_2 sînt aproximate în mod satisfăcător de dreptele (5). În cazul sistemelor izopentanacetonitril și *n*-pentenă-2-acetonitril, coeficienții de activitate la diluție infinită obținuți prin extrapolare din date cromatografice diferă mult de cei obținuți din datele experimentale; în aceste cazuri, însă, nici variația funcțiilor cu compoziția amestecului nu poate fi aproximată prin drepte. Este de remarcat faptul că și în cazul sistemului *n*-pentena-2 + acetonitril se obțin valori mai apropiate de cele ce rezultă din datele experimentale, dacă extrapolarea la diluție infinită, se face cu ajutorul unor drepte (5), făcînd abstracție de valorile γ_1 pentru $x_1 = 0$ și $x_1 = 1$ și γ_2 pentru $x_1 = 0{,}9$ (se obține $\gamma_1^0 = 7{,}95$ și $\gamma_2^0 = 11{,}5$).

Examinarea similară a datelor publicate pentru alte sisteme de hidrocarburi și cei mai importanți solvenți de distilare extractivă [8—9] arată că simetria $A(T) = B(T)$ este o aproximație bună pentru generalizarea metodei expuse și exemplificate în cazul sistemelor formate din hidrocarburi C_5 și acetonitril, pentru obținerea datelor de echilibru lichid-vapori.

Concluzii

1. Variația coeficienților de activitate la diluție infinită în funcție de temperatură, determinată cromatografic, poate fi generalizată folosind o ecuație ce rezultă dacă se admite că în intervalul de temperatură respectiv variația entalpiei liberă de exces în funcție de temperatură poate fi aproximată prin ecuația unei drepte.

2. Coeficienții de activitate la diluție infinită, determinați pe cale cromatografică pentru componenți volatili în solvenți de distilare extractivă, pot fi folosite pentru obținerea datelor de echilibru lichid-vapori complete la orice compoziție a amestecului, dacă în ecuațiile coeficienților de activitate de tipul celor care derivă din dezvoltarea Wohl, de exemplu de tip Margules, se folosesc pentru parametri aceleași funcții de temperatură, deduse în modul arătat din variația cu temperatura a coeficienților de activitate la diluție infinită, deci dacă se admite că sistemele sînt simetrice ca funcții de temperatură a coeficienților de activitate, $A(T) = B(T)$. Aceasta poate fi interpretată ca o condiție de simetrie mai generală a funcțiilor de exces care duce la obținerea datelor de echilibru lichid-vapori complete, în foarte bună concordanță cu datele experimentale, în cazul sistemelor formate din hidrocarburi C_5 și acetonitril, fără a folosi alte date experimentale, decît coeficienții de activitate la diluție infinită în acetonitril a hidrocarburilor respective, determinați pe cale cromatografică.

3. Metoda de obținere a datelor de echilibru lichid-vapori complete folosind numai coeficienții de activitate la diluție infinită determinați cromatografic poate fi generalizată în toate cazurile în care sînt îndeplinite condițiile generale de simetrie exprimate de relația $A(T) = B(T)$. Pe baza datelor experimentale cunoscute, aceasta pare a fi o aproximație bună pentru sistemele formate din hidrocarburi și solvenți de distilare extractivă.

Notații

a_i, b_i, c_i — constante în ecuațiile entalpiei libere de exces, la diluție infinită și a coeficienților de activitate (ecuațiile 2—5);

$A(T)$, $B(T)$ — parametri în ecuațiile coeficienților de activitate definiți de ecuațiile (3);

(ΔH_i^0) — entalpia liberă de exces, parțial molară la diluție infinită a componentului i, (ecuațiile 1 și 2);

i, j — indicele componentului volatil și indicele solventului.

R — constanta gazelor, cal/mol °K

T — temperatura absolută, °K

x_i, x_j — concentrația componentului i resp. j în faza lichidă, în fracții molare.

γ_i^0, γ_j^0 — coeficienți de activitate a componentului i, respectiv, j.

γ_i, γ_j — coeficienți de activitate la diluție infinită a componenților i în componentul j și cel al componentului j în componentul i.

Bibliografie

1. Lowell, R. S. și van Winkle, M. În: Ind. Eng. Chem. Proc Des. Dev. **9**, nr. 2, 1962, p. 289—292.
2. Gothard, F., Panaitescu, Gh. și Breban, D. „Studiul echilibrelor lichid-vapori pe baza proprietăților de exces. 4. Corelarea și extrapolarea unor date de echilibru izobare folosind călduri de amestecare." Comunicare la sesiunea științifică a Institutului de petrol, gaze și geologie 1971 (sub tipar).
3. Gothard, F. „Studiul echilibrelor lichid-vapori pe baza proprietăților de exces. 1. Obținerea datelor de echilibru izobare din călduri de amestecare". Comunicare la a XIII-a Sesiune științifică a Institutului Politehnic — București, mai 1970. (lucrarea 631/970 din Institutul PETROCHIM-Ploiești, nepublicată).
4. Sheets, M. R. și Marchello, I. M. În: Petrol. Refiner **42**, 1963, p. 99.
5. Pop, A., Barbul, M. și Beșchea, C. În: Rev. Chimie **13**, 1961, p. 362.
6. Gothard, F. și Ștefănescu, D. Lucrările celei de-a III-a Conferințe națională de chimie analitică, **IV**, 1971, p. 357—362.
7. Pavlov, S. I., Pavlova, S. P., Serafimov, L. A. și Kofman, L. I. În: J. Vis. Uceb. Zaved. Him. i Him. Tehnol. **X**, nr. 8, 1968, p. 126.
8. Ogorodnikov, S. K., Kogan, V. B., Nemțov, M. S. și Burova, G. V. În: J. Prikl. Him., nr. 5, 1961, p. 1096—9.
9. Ogorodnikov, S. K., Kogan, V. B., Nemțov, M. S. În: J., Prikl. Him. 1961, p. 3581; 11, 1961, p. 2441; 1961, p. 2 323.
10. Smiley, H. M. În: J. Chem. Eng. Data **15**, nr. 3, 1970, p. 413.

PROGRESE ÎN CHIMIE

★ ★ ★

1. Schimb de ioni în medii neapoase
2. Producția de ierbicide în Spania
3. O fabrică de îngrășăminte complexe N. P. K. care aplică un nou procedeu
4. Peroxidul de dicumil, un catalizator nou de polimerizare
5. Uzină de ardere a deșeurilor solide ce folosește cuptor în strat fluidizat
6. Calculul cicloanelor
7. Proprietățile electrochimice ale unor electrozi speciali
8. Metodă de evaluare rapidă a activității bioxidului de mangan
9. Acumulatoare cu densitate energetică mare
10. Cu privire la formarea monoxidului de azot
11. Scurte știri

1. *Deși au apărut puține lucrări care tratează performanțele realizate cu rășini schimbătoare de ioni în medii neapoase, producătorii de rășini sînt încrezători în faptul că, în curînd, se vor impune tehnici bazate pe schimbători de ioni pentru purificarea solvenților. Există o serie de procese industriale ce folosesc purificarea solvenților neapoși cu rășini schimbătoare de ioni și adsorbanți polimerici, dar dezvoltarea acestor tehnici cere, în primul rînd, stabilirea cît mai exactă a mecanismului schimbului de ioni.*

Mai este necesar ca rășina să se umfle pentru a permite o difuziune rapidă a ionilor în și din particule. Gradul de umflare a unei rășini reticulate polielectrolite depinde de proprietățile dielectrice ale solventului, în timp ce difuziunea depinde de viscozitatea solventului. Așadar, este aproximativ adevărat că performanțele unei rășini într-un anumit solvent depind de constanta dielectrică împărțită prin viscozitate. Cu cît acest indice va fi mai mare, cu atît capacitatea de schimb a rășinii va fi mai bună.

Astfel, la 25°C, apa este puțin mai bună decît metanolul și acetona, în timp ce acidul cianhidric și amoniacul lichid sînt încă solvenți satisfăcători. Glicerina are o constantă dielectrică bună, dar este un solvent slab, datorită viscozității ridicate. Pe scurt, se desprind următoarele concluzii generale :

— viteza de schimb este, în general, mai scăzută în medii neapoase decît în medii apoase ;

— schimbul de ioni se extinde sau devine mai rapid o dată cu creșterea polarității solventului ;

— nu este necesară o gonflare prea înaintată a rășinii, pentru ca să apară schimbul.

2. *În anul 1970, în Spania, s-au fabricat mai mult de 70 000 t ierbicide. Dacă la acestea se mai adaugă cele 6500 t insecticide pentru uz casnic și dezinfectante, valoarea lor atinge 2,8 miliarde pesetas. Industria de ierbicide consumă pentru fabricarea acestor produse următorii agenți activi : 2 000 t DDT, 3 000 t hexaclorciclohexan tehnic, 150 t Lindan, 1200 t Sevin, 150 t Endrin, 110 t Tiodan, 2000 t tiofosfați, 28 000 t sulf pulbere și coloidal, 1000 t Zineb, 200 t Maneb, 100 t sulfură de tetrametiltiuramidă, 30 t compuși organici cu mercur, 1800 t oxiclorură de cupru (57%), 1000 t sulfat de cupru, 600 t ierbicide organice, 25 000 t uleiuri minerale și 531 t 2,4 D, MCPA, MCPP (acid 4-clor-2-metil-fenoxiacetic, respectiv acid 4-clor-2-metilpropionic) și Dicamba (acid 2-metoxi-3,6-diclorbenzoic). În total Ministerul Agriculturii a permis utilizarea ca ierbicide a patru substanțe anorganice și a 56 de substanțe organice.*

În tabela 1, se prezintă capacitatea de producție a ierbicidelor care se produc în Spania. Substanțe ierbicide organice, ca : Endrin, Thiodan, Sevin și toți tiofosfații în afară de Malathion, trebuie importate.

Tabela 1

PRODUCȚIA DE IERBICIDE ÎN 1970.

PRODUS	CAPACITATE, t/an
DDT	7 500
HCH	5 000
γ-HCH (Lindan)	150
Malathion	1 000
Sulf rafinat	65 000
Zineb, Manib, TMTD, Ziran, Metam	2 000
Fenilacetat de mercur	12
Fenilclorură de mercur	2
Etilclorură de mercur	2
Metoxietilclorură de mercur	10
Metoxietil-silicat de mercur	10
Oxiclorură de cupru 57%	2 500
Sulfat de cupru	40 000

3. *Bamag Verfahrenstechnik a terminat de curînd construirea unei fabrici de îngrășăminte, care aplică o nouă metodă de obținere a nitrofosfaților. Procedeul este o combinație a metodei Chemische-Fabrik Kalk și a noului procedeu de cristalizare continuă pus la punct în Cehoslovacia de Severoceske Chemicke Zavody. Pe scurt, procedeul constă în următoarele : suspensia obținută la descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic este răcită direct cu ajutorul unui lichid nemiscibil cu acesta, în scopul separării prin cristalizare a azotatului de calciu tetrahidrat.*

În acest fel are loc o bună separare a calciului, soluția rămasă conținînd o cantitate mare de acid fosforic liber, ceea ce duce la obținerea unui îngrășămînt N P K cu peste 90% solubilitate în apă. Azotatul de calciu separat este convertit, într-un reactor de construcție specială, în azotat de amoniu și carbonat de calciu. Soluția de azotat de amoniu poate fi recirculată în proces sau prelucrată la azotat de amoniu sau nitrocalcar.

Îngrășămintele obținute pot avea un raport între substanțele nutritive N : P ce variază între 0,5 : 1 și 2 : 1.

4. *În Republica Federală a Germaniei, la Günzburg-Donau, la sfîrșitul anului 1971 a început producția peroxidului de dicumil, un nou catalizator de polimerizare, a cărui denumire comercială este Luperco 500. Acesta se fabrică în două calități : una tehnică, care conține 91—93% peroxid, și una recristalizată, cu 97%. Ulterior acesta urmează să se producă și sub formă de pulbere cu un conținut de 40%. Peroxidul de dicumil se utilizează drept catalizator în presarea la cald a rășinilor poliesterice nesaturate, la fabricarea diferitelor tipuri de polistiren ignifug și la reticularea polietilenei. În ultimul caz, peroxidul reduce curgerea plastică la temperaturi mai mari și îmbunătățește rezistența față de solvenți. În cazul folosirii la fabricarea elastomerilor el prezintă o serie de avantaje, față de vulcanizarea convențională cu sulf, și anume : o comportare mai bună la îmbătrînire, lipsa reacțiilor cu metale, stabilitate față de ulei și apă, proprietăți electrice bune.*

5. *În Republica Federală a Germaniei s-a construit, la Ulm un nou tip de instalație industrială pentru arderea reziduurilor solide de la canalizări. Lucrările de canalizare existente au fost mărite, iar rezervoarele folosite înainte pentru depozitarea apei nepurificate sînt utilizate acum pentru o îngroșare preliminară înainte de a fi arse. După adăugarea agenților floculanți, suspensia decantată se centrifughează, iar partea solidă rămasă, cu un conținut de 70—80% umiditate, se introduce direct în cuptorul cu pat fluidizat.*

Aici are loc mai întîi o uscare a acestor substanțe solide și apoi calcinara lor completă. Stratul din cuptor este format din nisip fluidizat cu ajutorul aerului preîncălzit la 600°C cu ajutorul gazelor de ardere rezultate în proces.

Utilizarea cuptorului cu strat fluidizat prezintă avantajul eliminării pieselor mecanice în mișcare.

Vaporii de apă degajați sînt injectați într-un arzător la 800°C, unde are loc oxidarea completă a substanțelor organice volatile, astfel încît gazele rezultate sînt lipsite complet de miros.

O parte din căldura acestor gaze este recuperată pentru preîncălzirea aerului necesar la fluidizare. Gazele, răcite la 350°C, trec apoi într-un desprăfuitor electrostatic, de unde părăsesc instalația complet lipsite de miros, încadrîndu-se în noul standard de poluare.

Reziduul de la ardere este steril și nu ridică nici o problemă specială.

Instalația a fost prevăzută inițial pentru o capacitate de 30 m^3/h, dar poate prelucra pînă la 60 m^3/h.

Uzina se mai preocupă și de tratarea uleiurilor impurificate, emulsiilor de ulei, suspensiilor de la flotație etc.
Amestecul ce intră la ardere are o putere calorifică de 500 kcal/kg, fără a mai fi necesar combustibil adițional.
Procedeul în strat fluidizat este potrivit pentru distrugerea suspensiilor reziduale din industrie, precum și pentru alte feluri de reziduuri lichide.

6. *Cunoștințele mai amănunțite despre curgerea și traiectoria prafurilor în ciclon permit, în prezent calcule mai exacte ale pierderii de presiune și ale randamentului de separare, în cazul diferitelor încercări și stări ale gazelor în cicloane. Se pot evalua separat influențele strangulării la intrare, ale frînării, ale frecării la perete și ale rezistenței aerului, cît și ale pierderilor de impuls în țeava scufundată. Separarea se poate împărți în separare la intrare și separare în urma mișcării turbionare a gazului. Diagrama optimală a parametrilor de volum permite comparația și clasificarea diferitelor tipuri de separatoare. Cu ajutorul acestei diagrame și a iteraților, pot fi explicate și cicloane optimal adaptate. Acest lucru, însă, se face mai bine cu ajutorul unui program de calcul. În cazul calculelor teoretice trebuie să se țină seamă și de concluziile la care s-a ajuns în urma experimentărilor.*

7. *Cu ajutorul metodei „tensiunii în triunghi", s-a cercetat comportarea electrochimică a chinonelor. Chinonele pot fi reduse reversibil la hidrochinone prin acceptarea a doi protoni și a doi electroni la un electrod. Din această cauză ele pot fi utilizate ca material catodic în acumulatori, putîndu-se folosi atît electroliți anorganici, cît și organici. Cercetări amănunțite au demonstrat faptul că, pentru practică, numai chinonele cu conținut de clor sînt suficient de stabile, deci insolubile; în special tetraclor-p-benzochinonă (Chloramil) dă și curbe de descărcare foarte pronunțate. Materialul activ se amestecă în proporție de 1 :1 cu grafit, iar electrodul se obține prin presare. Descărcarea are loc la densități de curent de 20—40 mA/cm², toată chinona trecînd în hidrochinonă. Se pot utiliza densități de curent pînă la 500 mA/cm², cînd însă randamentul de curent scade la 50%. În acest caz s-a folosit ca electrolit H_2SO_4 3N; potențialele de repaos al electrozilor corespund valorilor termodinamice scontate. Cu ajutorul unor electrozi de cărbune s-au măsurat pînă acum 100 de cicluri de încărcare. În aceste cazuri s-a constatat doar o scădere cu cîteva procente a capacității (în H_2SO_4). Dacă se folosește un electrolit de clorură de amoniu, capacitatea scade cu 10% datorită scăderii tensiunii în interiorul electrodului presat. Foarte important este faptul că în cazul folosirii unui electrolit de $ZnCl_2$ și a unui electrod de zinc (celulă completă) nu a intervenit nici o modificare a comportării chinonei. La fel, prezintă interes faptul că, în cazul utilizării cărbunelui activ ca material-suport, hidrochinona poate fi oxidată din nou în proporție de 70% în cîteva ore. Această „reîncărcare chimică" este și mai rapidă, dacă se folosește H_2O_2.*

8. *O posibilitate de evaluare rapidă a activității diverselor probe de bioxid de mangan este termogravimetria. În acest caz, MnO_2 se încălzește (20 pînă la 1000°C în 4 ore) în condiții standardizate (cantitatea probei 0,5 g în atmosferă de oxigen, cu o viteză de curgere de 4 l/h); temperatura la care apare pierderea în greutate cea mai mare în unitatea de timp se numește vîrf de descompunere. Poziția acestui vîrf de descompunere s-a dovedit a fi caracteristică activității electrochimice a probei cercetate; activitatea este cu atît mai bună, cu cît acest vîrf este mai jos. În funcție de material, se obțin vîrfuri relativ ascuțite în domeniul de temperatură 600—700°C. Deoarece domeniul de temperatură în care apar vîrfurile este de maximum 130°C, pentru a obține rezultate comparabile, este important a standardiza condițiile în care se fac experiențele.*

9. *Se pot obține acumulatoare cu o densitate energetică relativ mare, dacă se folosesc sisteme hidrogen/oxigen sau metal/oxigen care pot fi reîncărcate. Astfel, se ajunge la noțiunea „celulă de combustie, care se poate reîncărca", în care hidrogenul și oxigenul consumat pentru producerea energiei pot fi obținute din nou într-un sistem închis prin aport de energie. Un astfel de sistem se obține, dacă într-un vas impermeabil pentru gaze se introduce un cilindru, închis în partea superioară și inferioară, construit dintr-o membrană de azbest îmbibată cu KOH, care are pe partea exterioară electrodul de oxigen (platină pe politetrafluoretilenă cu o grosime de 0,1 mm) și pe partea interioară electrodul de hidrogen (platină pe nichel). În interiorul cilindrului se montează un sistem de egalizare a presiunii. În cazul unui aport de energie, în interiorul cilindrului se separă hidrogen, iar în exterior oxigen; astfel, presiunea crește pînă la 30 at. În cazul utilizării energiei, presiunea se reduce treptat. Cu ajutorul acestui sistem se pot realiza densități energetice de 65 Wh/kg. Apare, însă, problema formării unui strat de oxid de platină în timpul încărcării, oxid care nu se reduce reversibil în timpul descărcării. Din această cauză scade capacitatea electrodului de oxigen. Pe de altă parte, s-a observat o slabă dizolvare a platinei, fapt care duce la formarea dendritelor, care pătrund prin membrana de azbest; în acest fel, apare pericolul unei scurtcircuitări interne. Pînă în momentul de față s-a putut realiza o durată de viață a celulei de maximum 100 cicluri de încărcare; în acest timp se dizolvă 10% din platina electrodului. O altă problemă în cazul acestor celule este și formarea de picături de apă pe suprafață catodului, în timpul descărcării. Din această cauză, catodul trebuie să fie prevăzut cu orificii, pentru ca apa să se poată întoarce în membrană. Tensiunea de încărcare este de aproximativ 1,8 V. În cazul unei tensiuni mai mici, se reduce, pe de o parte, formarea oxidului de platină, însă, pe de altă parte, se obține o presiune finală mai mică.*

10. *Formarea monoxidului de azot a fost mult discutată, în legătură cu problemele poluării și ale protecției mediului înconjurător. Scopul cercetărilor efectuate în acest domeniu este reducerea cît mai avansată a conținutului de oxid de azot din gazele arse provenite de la motoarele cu ardere.*
Într-o serie de încercări s-a cercetat dependența conținutului de substanțe nocive din gazele arse de parametrii de funcționare a motorului. S-au dezvoltat modele pentru a urmări matematic procesul de reacție și a calcula anticipat conținutul de monoxid de azot în gazele dezvoltate în timpul procesului de ardere. S-au propus și testat și modele cinetice pentru calculul concentrației de monoxid de azot. În cazul modelelor cinetice este vorba, mai ales, de mecanisme în lanț, la care participă radicalii.
Cu ajutorul acestor modele s-a calculat anticipat concentrația de monoxid de azot în gazele arse de la motoarele de ardere. Pentru astfel de calcule se fac ipoteze de simplificare pentru un model termodinamic al procesului de reacție al motorului. Concentrațiile de monoxid de azot, calculate cu ajutorul acestor modele, diferă foarte mult de rezultatele experimentale. Din aceasta s-a tras concluzia că formarea monoxidului de azot este un proces „post-flame". Cercetări mai noi făcute pe o flacără de hidrocarbură/aer dozată în prealabil au demonstrat, însă, că formarea monoxidului de azot are loc în zona de reacție.
Rezultatele teoretice corespund cu cele experimentale. Din variația concentrației componenților ce conțin azot, din comparație variațiilor de temperatură și din discuția afinităților și a vitezelor de reacție se poate trage concluzia că oxizii de azot se formează în tot timpul procesului de reacție.
Cu ajutorul mecanismului de reacție s-au calculat diferite mersuri ale reacției de oxidare gaz metan/aer, pentru raporturi de oxidare diferite, de la $\lambda = 0{,}6$ (lipsă de oxigen) pînă la $\lambda = 1{,}4$ (exces de oxigen) și timp de reacție pînă la circa 300 μs. În toate cazurile, formarea de monoxid de azot începe devreme și nu depinde, în acest domeniu, de raportul de oxidare.
Într-o lucrare recentă s-a demonstrat dependența formării monoxidului de azot de carburantul folosit. De aici s-a tras concluzia că modelul cinetic compact (doar două reacții elementare) nu este suficient pentru a cuprinde formarea monoxidului de azot. O descriere acceptabilă a formării monoxidului de azot se va putea realiza doar atunci cînd aceasta va fi descrisă mai detaliat cu ajutorul mai multor reacții elementare.
În cazul unei înțelegeri mai profunde a formării oxizilor de azot, ar fi posibil ca prin măsuri adecvate, de exemplu prin amestecare în proporții calculate, să se influențeze, din punct de vedere cinetic, formarea oxizilor de azot.

11. *Compușii recent descoperiți conținînd siliciu într-un stadiu de oxidare scăzută sînt specii paramagnetice cu radicali liberi. Acești compuși se formează prin combinarea clorosilanilor, dipiridililor și sărurilor metalice ale dipiridililor în solvenți inerți. Cu toate că „aducătorul" de siliciu nu este colorat, compușii amintiți*

au o culoare intens violet, ceea ce indică faptul că electronii siliciului sînt puternic dislocați spre dipiridil. Unul dintre aceștia se pare a fi dimetilsilenul $(CH_3)_2Si$, *stabilizat prin coordinare cu ionul de dipiridil.*

★

A fost pusă la punct fabricarea unei fibre vinilice rezistente la foc, comercializată sub denumirea de Cordelan, care îndeplinește toate condițiile-standard de flamabilitate pentru hainele de dormit ale copiilor.
Noua fibră este un amestec de 50—50 vinal (alcool polivinilic) și vinyon (policlorură de vinil) produsă prin coextruderea rășinilor.

★

Colorado Central Mines construiește un pilot, ce urmează a fi gata cel mai tîrziu pînă la sfîrșitul acestui an, pentru testarea procedeului de obținere a aluminiului din alunită $KAl(OH)_6(SO_4)_3$, *recent descoperită în S.U.A. În felul acesta producția de aluminiu va depinde într-o măsură mai mică de importul de bauxită. Pilotul va lucra după un procedeu de lesiere acidă pus la punct de Universitatea de la Guadalajara.*

★

Un nou procedeu de cocsificare a cărbunilor urmează să fie experimentat în S.U.A. de către U. S. Steel, într-o instalație-pilot de 10 t/h. Pentru aceasta Departamentului interior i-a fost alocată o sumă de 6,6 mil. dolari.
Se afirmă că noul procedeu, în comparație cu cocsificarea convențională, va da un randament superior, o mai mare cantitate de produse chimice, o poluare redusă și nu va necesita cărbune superior.
Instalația prevede două linii de fabricare, și anume: pe o linie au loc carbonizarea și desulfurizarea cărbunelui la circa 375°C, iar pe cea de-a doua hidrogenarea.

★

Folosirea deșeurilor industriale ca hrană pentru microorganisme, poluarea aerului de la fabricile de tratare a apelor industriale, detoxificarea de metale grele cu ajutorul agenților sterospecifici fac parte din cele 134 de teme ce urmează a fi cercetate de către studenții din S.U.A. în perioada de vară.
Aceste teme asupra mediului înconjurător sînt inițiate, planificate și conduse de către studenți, asociați în grupe de 5—15 studenți.
Mai mult de 1300 de studenți nediplomați din peste 120 de școli vor lua parte la acest program inițiat de Student Originated Studies, care va costa peste 1,9 mil. dolari.

★

Sărurile de aluminiu nu ar trebui să fie luate de oamenii suferinzi de insuficiență renală, iar folosirea compușilor acestuia ar trebui să se facă sub restricție, chiar și pentru persoanele sănătoase. Această afirmație se bazează pe înaltul efect de toxicitate a compușilor de aluminiu, constatat la șoareci, atunci cînd aceste săruri s-au administrat prin injectare sau pe cale bucală. Doza toxică de aluminiu prezentă în urina șoarecilor este foarte apropiată sau identică cu doza terapeutică din urina umană. Această descoperire, afirmă specialiștii, poate clarifica unele puncte puțin cunoscute în sindromul urinar.

★

Din cauza conținutului ridicat de materiale solide, canalele de apă în mod normal nu sînt adecvate pentru a fi folosite la răcire. În Republica Federală a Germaniei s-a pus la punct o metodă care folosește canalul de apă pentru răcirea condenselor, după îndepărtarea prealabilă a suspensiilor printr-un filtru gravitațional, utilizînd un floculant. Acesta constă dintr-un polimer cationitic foarte activ — o polietilenimină — comercializat sub denumirea de Purifloc C_{33}.
În acest mod, conținutul de suspensii solide scade de la 80—180 la 30—90 mg/l. Încercările au arătat că 0,3—1, mg/l floculant este suficient pentru a obține apă clară la vedere.
Timpul de funcționare a filtrului, în funcție de conținutul de solide, variază între 16 și 30 ore.

★

De curînd, s-a încercat cu succes un nou sistem de filtrare folosit pentru separarea uleiului de apă la mai puțin de 5 p.p.m., cu aplicări în marină și industrie. Sistemul, format din trei trepte, constă dintr-un precondiționator, un separator de ulei-apă, și un spărgător de emulsie. Toate cele trei trepte pot fi montate în așa fel încît întregul sistem, inclusiv respălarea cu apă, să fie automatizat.
O unitate tipică, ce prelucrează 23 m^3/h, *poate fi montată într-o carcasă de* $1,8 \times 3,6 \times 2,3$ *m.*

★

În India, la Karaikudi, Institutul central pentru cercetări electrochimice a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea electrolitică a intermediarilor în industria coloranților, de exemplu a 3-amino-p-crezolului din 3-nitro-p-crezol, utilizînd un catod rotativ. Se afirmă că procedeul prezintă o serie de avantaje, printre care: obținerea unor produse de înaltă puritate fără fier și un randament de curent mare. Folosirea catodului rotativ simplifică izolarea produsului și ușurează proiectarea de celule de amperaj înalt.
Substanța este separată fie ca atare, fie ca sulfat și se utilizează la fabricarea celor mai diferiți coloranți, ca: Eosamină B, Coccinină B și Diamino Fast Violet BBN, avînd aplicații și în producerea agenților de înălbire optică.

★

Într-un studiu recent întocmit în S.U.A. de către Eldib Engineering — Vewark, privind ingredienții din detergenți, s-a sugerat înlocuirea polifosfaților cu acizi benzenpolicarboxilici.
Obiecțiile aduse polifosfaților au la bază reclamațiile legate de poluarea apelor. Comparativ cu acidul citric și sărurile sale care pot găsi aplicații în industria detergenților, benzenpolicarbonații sînt de preferat. Întrucît în afară de faptul că sînt compatibili cu agenți activi de suprafață, ei „înmoaie" apa și mențin gradul de alb al îmbrăcămintei după spălare.

★

Datele toxicologice de care se dispune arată că noii compuși nu sînt toxici și, în combinație cu agenții activi de suprafață și donorii alcalini, sînt la fel de buni ca și detergenții ce conțin polifosfați.
După zece ani de cercetări, în R.F.G. s-a produs pentru prima dată în Europa l-mentol. Noul procedeu fracționează amestecul de d-l-mentol în d și l mentol, pentru a produce apoi l-mentolul „natural", de calitate uniformă.
Prin obținerea pe această cale a l-mentolului necesarul mondial apreciat la circa 2000 t/an, poate fi asigurat și la o calitate constantă, nemaidepinzînd de schimbările de calitate și preț al mentolului natural.

★

Sînt puși la dispoziție în cantități experimentale noi agenți de sechestrare a ionilor metalici. Acești acizi hidroxicarboxilici (polielectroliți) sînt ușor solubili în apă, par a fi compatibili biologic și sînt foarte apți pentru fixarea ionilor de calciu, magneziu și fier. De asemenea, sînt stabili în prezența oxidanților și au efect corosiv redus. Proprietățile și structura acestor chelatizanți pot fi adaptate în funcție de necesități.

★

A apărut un medicament nou contra pietrelor la rinichi, fabricat pentru prima dată în Anglia. Este vorba despre esterul celulozei cu fosfatul de sodiu. Acesta reacționează ușor cu calciul, partea principală a pietrelor la rinichi.
Rezultatele clinice au arătat că noul medicament nu atacă pietrele existente, însă nu permite formarea unor pietre noi. În curînd, produsul se va vinde pe piața europeană, urmînd ca în următorii ani să se găsească și în S.U.A.

★

La Köln, în Republica Federală a Germaniei, se produc pe lîngă alte combinații ale vanadiului și alcoolați de vanadil, care se pot utiliza drept catalizatori de polimerizare. De exemplu, vanadilizopropilat și vanadil-n-butilat se folosesc la fabricarea poliuretanului. Acești alcoolați permit o reglare a timpului de întărire, fapt care constituie un mare avantaj, în special, pentru elastomerii poliuretanici, care au domenii de aplicare foarte largi.
Deoarece acești compuși sînt lichizi, se pot doza cu precizie și se pot amesteca ușor cu ceilalți componenți.

★

Din consumul total de substanțe fitofarmaceutice din Republica Federală a Germaniei, 55—60% îl reprezintă ierbicidele, 25—30% fungicidele și 5—6% insecticidele. Producătorii dispun de mai mult de 100 de substanțe active, dintre care 35 se folosesc pentru combaterea ciupercilor, 50 pentru combaterea insectelor și 60 contra buruienilor. Aceste substanțe active se folosesc pentru fabricarea aproximativ 1500 de produse.

Am reținut pentru dumneavoastră

Procesul de stagnare din industria chimică a țărilor capitaliste și în mod deosebit al celor din vestul Europei devine tot mai evident. Intensitatea activității firmelor de engineering din aceste țări, din perioada 1965—1970, a fost înlocuită în ultimul an cu o acalmie alarmantă pentru firmele respective. După un raport recent al biroului britanic de dezvoltare economică (NEDO), excedentul de capacități de producție din industria chimică a țărilor capitaliste este estimat la un milion de lire sterline.

În Republica Federală a Germaniei volumul investițiilor în industria chimică a scăzut în anul 1972 cu 32% față de anul 1971, iar Belgia, care s-a dovedit în ultimul timp a fi una dintre țările capitaliste care a făcut cele mai mari investiții în industria chimică, și-a redus investițiile în acest sector industrial de la 12 miliarde franci belgieni în 1970 la 9 miliarde în 1971 și, respectiv, 7 miliarde în anul 1972. În Japonia și S.U.A. apar fenomene asemănătoare. Dacă se ține seama de faptul că în activitatea firmelor de engineering 40—90% din cifra de afaceri reprezenta exportul, situația acestora devine și mai grea. Acesta este motivul pentru care firmele de engineering sînt dispuse să acorde în prezent facilități de plăți, compensări sau chiar compararea produselor rezultate din instalațiile ce urmează a fi construite.

În Anglia, experții apreciază că costul unei uzini chimice s-a scumpit cu un indice mediu anual de 3,7% în perioada 1963—1969, iar în R. F. a Germaniei cu 3,2%. Începînd din anul 1970, indicele de scumpire anual al instalațiilor chimice este estimat la 10,6% anual în Anglia și de 15% în R. F. a Germaniei. Prețul produselor chimice a crescut în Anglia, în perioada 1963—1969, cu 1,5% anual, iar în anul 1970 cu 5,2% și în 1971 cu 7%. În R. F. a Germaniei indicii de creștere ai prețurilor produselor chimice au fost mai reduși, respectiv 1% în 1970 și 2,1% în 1971. Acest decalaj creat în mod continuu între prețul produselor chimice și prețul instalațiilor, la care se mai adaugă un excedent important de capacități neutilizate, a determinat pe majoritatea societăților chimice ale țărilor capitaliste să aibă o atitudine mai reținută față de noile investiții. În această situație, firmele de engineering din țările capitaliste s-au scindat treptat în două mari categorii, și anume:

— firma care livrează instalația la cheie care dispune de grupe mari de constructori și monteuri și care, pentru a face față investițiilor mari în care s-au antrenat, fac împrumuturi corespunzătoare de la bănci, pierzîndu-și astfel independența.

— firme de engineering care, neavînd mijloace financiare corespunzătoare, trebuie să se asocieze cu producătorii de utilaje sau cu alte firme sau grupuri industriale care le subvenționează.

După unii experți, firmele de engineering independente nu vor mai putea lucra în continuare decît ca subantreprenori ai unor grupuri industrial-financiare puternice. Această afirmație este confirmată de dificultăți financiare întîmpinate de firmele de engineering chiar la începutul acestui an.

În primul rînd, în Franța fenomenul de criză a apărut la filialele unor firme de engineering străine. Astfel, firma Lummus și-a închis filiala concediind 250 de salariați. Filiala din Anglia a grupului american Combustion Engineering și-a redus personalul de la 500 la 200 salariați. Grupul francez Speichim a avut un deficit de 2,2 milioane franci în 1971, iar filiala franceză a grupului american Scientific Design, care deținea 100 de salariați, a anunțat că își va înceta activitatea la sfîrșitul acestui an.

Grupul francez Technip a concediat de asemenea 90 de salariați în cursul acestui an, iar grupul englez Foster Wheeler și-a redus în acest an personalul de 600 salariați cu circa 70 de salariați. Alte reduceri de personal efectuate la firmele de engineering din regiunea Parisului totalizează 1200 de salariați.

Fenomene similare nu au apărut la societățile de engineering al căror profil nu se limita numai la industria chimică, ele concentrîndu-și activitatea în alte domenii.

Firmele de engineering din domeniul industriei chimice din Anglia și-au redus activitatea în anul 1972 cu circa 40%, în comparație cu anul 1971. În R. F. a Germaniei firmele de engineering au înlesnit, pentru a face față concurenței, condițiile de plată ale beneficiarilor instalațiilor. Ca exemplu se citează societatea Salzgitter care a contractat livrarea în U.R.S.S. a unei instalații de polietilenă de presiune joasă pentru care urmează să primească 200 000 t polietilenă. Se pare că refacerea activității societăților de engineering din țările capitaliste este condiționată de găsirea unor noi forme de cooperare și colaborare cu alte țări importatoare de instalații pentru industria chimică, actualele forme de contractare nemaiputînd să le asigure comenzi noi.

În ceea ce privește dinamica producției de produse chimice din principalele țări capitaliste, considerînd anul 1968—100 situația este următoarea:

	1969	1970	1971
Italia	96	103	102
S.U.A.	110	110	112
R. F. a Germaniei	114	120	112
Anglia	108	112	116
Franța	120	121	122
Japonia	119	138	144

Din examinarea acestui tabel rezultă că, dintre țările capitaliste industrializate, țara care prezintă cel mai mare indice de creștere a producției chimice este Japonia, unde producția a sporit cu 42% în decurs de patru ani. În Franța și Italia, nivelul producției este practic staționar în anii 1970 și 1971, iar în R. F. a Germaniei s-a marcat în 1971 o scădere a producției de aproximativ 8% față de anul 1970. După alte surse statistice, în S.U.A., în anul 1971, creșterea producției a fost în medie de 1%, în comparație cu anul 1970, știut fiind faptul că media de creștere anuală în ultimii 10 ani a fost de 9%. Indicii cei mai mici de creștere i-a prezentat industria anorganică, clorul și soda caustică, de exemplu scăzînd sub realizările din anul precedent pentru prima dată în ultimii douăzeci de ani.

Indicii de creștere a producției principalelor produse chimice în S.U.A., în anul 1971, față de 1970 și indicele mediu anual de creștere în perioada 1961—1971 sînt următorii:

	1971/1970	1971/1961 medie anuală
acid sulfuric	— 1%	5%
amoniac	5%	10%
hidroxid de sodiu	— 4%	7%
clor	— 4%	7%
etilenă	— 1%	12%
carbonat de sodiu	2%	3%
acid azotic	3%	7%
azotat de amoniu	6%	7%
acid fosforic	10%	10%
benzen	— 9%	— 7%
dicloretan	— 4%	18%
polietilenă	10%	15%
toluen	3%	13%
uree	— 5%	13%
propilenă	—20%	8%
metanol	2%	9%

Urmare	1971/1970	1971/1961 medie anuală
etilbenzen	0	10%
sulfat de amoniu	— 7%	4%
stiren	2%	10%
formaldehidă	— 1%	10%
clorură de vinil	4%	15%
etilenoxid	— 7%	10%
PVC	10%	10%
butadienă	3%	4%
etilenglicol	0%	10%
polistiren	3%	13%
clorură de calciu	— 2%	4%
sulfat de aluminiu	— 4%	2%
tripolifosfat de sodiu	—13%	3%
acid acetic	6%	10%
fenol	— 1%	8%
ciclohexan	— 6%	9%
acetona	2%	8%
anhidridă acetică	— 3%	2%
carbid	—29%	— 5%
cauciuc SBR	6%	2%
cauciuc polibutadienic	— 8%	—
butil cauciuc	—10%	2%
cauciuc poliizoprenic	— 3%	—
rășini fenolice	— 4%	6%
poliesteri	12%	13%
polietilenă presiune înaltă	5%	13%
polietilenă presiune joasă	24%	21%
PVC	10%	13%

În ceea ce privește volumul beneficiilor în perioada 1962—1971 exprimat în procente din valoarea vînzării, evoluția a fost următoarea:

	Anul			
	1962	1965	1968	1971
Produse chimice de bază	8,5%	8,3%	6,3%	5,0%
Produse chimice și similare	7,4%	7,9%	6,8%	6,1%
Întreaga industrie prelucrătoare	4,6%	5,6%	5,1%	4,1%

Din examinarea acestui tabel rezultă în mod evident că beneficiile exprimate în procente din valoarea vînzării au scăzut în industria chimică în mai mare măsură decît pe ansamblul industriei prelucrătoare, indicii cei mai mari de scădere apărînd la produsele chimice de bază.

În ceea ce privește volumul investițiilor din industria chimică în anul 1972, acesta nu a atins vîrful din 1966 și nici măcar valoarea din 1971. Majoritatea companiilor nord-americane investesc în 1972 mai puțin decît în anii 1969 și 1970. Se apreciază că din volumul total de investiții ale anului 1972 afectat industriei chimice, 23% se fac în afara Statelor Unite, jumătate din această sumă apreciindu-se a se investi în țările vest-europene.

Costul cercetării și dezvoltării exprimat în procente din valoarea vînzării a evoluat în ultimii zece ani, în comparație cu întreaga industrie, după cum urmează:

	1962	1964	1966	1968	1970	1972
Costul cercetării în industria chimică	4%	4,2%	3,7%	3,4%	3,5%	2,9%
Costul cercetării în întreaga industrie	1,8%	2,0%	2,0%	2,2%	2,3%	2,4%

	1962	1964	1966	1968	1970	1972
Personal cu studii superioare la 1000 salariați						
—în ind. chimică	38	40	35	33	32	31
—în întreaga industrie	28	30	27	26	26	26

Din unele date statistice mai detaliate rezultă că singura subramură în care cheltuielile pentru cercetare și dezvoltare nu s-au redus în ultimii ani este cea a industriei de medicamente. Companiile de medicamente din S.U.A. cheltuiesc anual 680 milioane dolari pentru cercetare și dezvoltare în 1971, față de 480 milioane dolari în 1968, 300 milioane dolari în 1964 și față de 240 milioane dolari în 1961.

Este interesant de semnalat faptul că cheltuielile anuale pentru cercetare și dezvoltare pe cap de cercetător au scăzut în industria chimică de bază, în raport cu întreaga industrie, așa cum rezultă din tabelul de mai jos, în care valorile indicate exprimă mii dolari anual pe cap de cercetător:

	1962	1965	1968	1971
Industria chimică de bază	33 000	37 000	43 000	46 000
Întreaga industrie	36 000	40 000	46 000	48 000

În ceea ce privește comerțul exterior de produse chimice, ponderea exportului acestor produse în exportul mondial a scăzut pentru S.U.A. de la 28,2% în anul 1961 la 21,4% în anul 1971. De altfel, anul 1971 reprezintă pentru S.U.A. primul an deficitar în balanța comerțului exterior din anul 1888.

În ceea ce privește numărul de salariați din industria chimică din S.U.A., acesta a scăzut de la 1 060 000 în 1969, la 1 051 000 în 1970 și la 1 015 000 în 1971. În mod proporțional a scăzut și numărul de muncitori de la 622 000 în 1969 la 603 000 în 1970 și, respectiv, 583 000 în 1971.

Este de remarcat faptul că fenomenul de reducere al forței de muncă semnalat în industria chimică și pe ansamblul producției industriale nu s-a semnalat în industria de prelucrare a țițeiului și a cărbunelui și nici în cea de prelucrare a maselor plastice și a cauciucului, unde s-au marcat ușoare creșteri ale forțelor de muncă în anul 1971, în comparație cu anii 1970 și 1969.

Numărul femeilor salariate în industria chimică a scăzut de la 21% în anii 1969—1970 la 20% în 1971, în timp ce pe ansamblul industriei s-a menținut constant la 28% din numărul total de salariați.

În Japonia, fenomenul de stagnare în industria chimică se simte și mai pregnant datorită și expansiunii extrem de rapide de la sfîrșitul deceniului trecut. În Japonia, acest fenomen se reflectă cel mai acut în industria petrochimică, în care, numai în perioada 1969—1972, s-au pus în funcțiune nu mai puțin de nouă instalații de piroliză, avînd fiecare o capacitate de producție de 300 000 t/an etilenă. Datorită acestui salt, Japonia dispune în prezent de o capacitate de producție de 4,8 milioane tone etilenă, ocupînd astfel locul al doilea în lume. Dacă consumul de țiței al Japoniei a crescut în medie cu 18% anual în perioada 1965—1970, peste 90% din acesta fiind importat, în perioada 1971—1975 indicele de creștere al acestuia, după variante optimiste nu va depăși 13,1%.

Volumul producției principalelor produse petrochimice exprimat în t/an în anii 1968 și 1970 este următorul:

	1968	1970
Polietilenă	856 623	1 304 770
Etilenoxid	176 098	304 347
Etilenglicol	154 885	300 501
Stiren	446 326	816 419
Polistiren	383 042	668 453
Acetaldehidă	377 431	537 872
Etilenă	1 792 569	3 096 890
Propilenă	1 325 621	2 146 400
Butadienă	262 632	496 088
Cauciuc sintetic	342 677	649 204

	1968	1970
Acid tereftalic	139 366	244 872
Benzen	541 034	1 212 938
Toluen	300 938	719 147
Xileni	278 572	752 447
2-Etilhexanol	76 678	115 766
Butanol	104 191	161 627
Acrilometil	231 467	423 785
Acetone	117 444	207 606
Polipropilenă	290 751	581 091
Acid acetic	210 993	401 106

Ţinînd seama de faptul că în Japonia produsele petroliere constituie şi principala sursă energetică, poziţia Japoniei în perspectivă este mai dificilă decît cea a S.U.A., care dispune şi de zăcăminte proprii de hidrocarburi, sau decît a ţărilor capitaliste vest-europene, care pot folosi atît în scopuri energetice, cît şi în industria petrochimică, în perspectivă, zăcămintele de gaze naturale din Marea Nordului.
Stagnarea din industria petrochimică japoneză este determinată de două cauze principale, şi anume:

— o dezvoltare exagerată a capacităţilor de producţie într-un interval de timp prea scurt, pentru ca produsele finite rezultate să poată fi absorbite pe piaţă;

— o stagnare în industria consumatoare de polimeri şi în special în cea de automobile şi de bunuri de consum.

În această situaţie, începînd de la mijlocul anului 1971, producţia de etilenă, stiren, acetaldehidă şi propilenă a început să scadă şi ca urmare a stagnării economice apărută în S.U.A. în 1970. În anul fiscal 1972 (aprilie 1972 — martie 1973), faţă de o capacitate totală de piroliză de 4 800 000 t etilenă, consumul este estimat la 3 470 000 t. Ca urmare a acestei situaţii destul de grave pentru economia japoneză, Ministerul Comerţului Exterior şi al Industriei (MITI) din Japonia a luat măsura ca toţi producătorii de etilenă să-şi reducă producţia cu 23—25%, iar noi instalaţii de piroliză să nu se mai construiască fără acordul guvernului. Se pune chiar problema unei eventuale restructurări a profilului industriei petrochimice japoneze, dacă nu se vor găsi noi debuşeuri pentru exportul produselor finite, ţinînd seama de faptul că S.U.A. face restricţii tot mai mari la importul de produse japoneze, datorită fenomenului de stagnare şi în această ţară.

Industria chimică a R. S. Cehoslovace este în plină dezvoltare, dinamica de producţie a principalelor produse în ultimul deceniu fiind următoarea:

	1960	1965	1970
Benzen, t	15 406	96 863	106 508
Toluen, t	22 918	31 270	36 995
Xileni, t	14 038	15 573	18 098
Stiren, t	—	25 656	43 617
Metanol, t	43 485	77 231	77 758
Fenol, t	9 564	13 712	33 562
Clor, t	35 921	37 984	51 891
Acid sulfuric, t	549 816	930 348	1 107 226
Acid azotic, t	281 726	461 922	633 325
Acid fosforic (P_2O_5), t	—	—	12 669
Amoniac, t	185 591	309 411	525 082
Îngrăşăminte azotoase,t	123 603	198 599	301 341
Îngrăşăminte fosfatice, t	116 932	233 412	318 642
Caprolactamă, t	4 272	7 347	26 519
Polietilenă, t	—	—	29 208
PVC, t	10 122	26 266	40 971
Polistiren, t	182	9 191	23 344
Cleiuri ureo-formaldehidice	11 898	17 892	40 325
Cauciuc sintetic, t	—	29 967	49 648
din care:			
Butadienstirenic, t	—	19 544	49 586
Cloropren, t	—	423	62
Fibre sintetice, t	62 267	79 007	100 318
Lacuri şi vopsele, t	84 000	107 000	170 000

Printre instalaţiile recent puse în funcţiune sînt de semnalat ca mai importante următoarele:

— o instalaţie de etilenă de 60 000 t/an în funcţiune la Zaluzi şi o alta cu o capacitate similară la Bratislava. Aceasta din urmă urmează a fi extinsă la 200 000 t/an pînă la sfîrşitul actualului plan cincinal;

— o instalaţie de oxid de etilenă la Bratislava, cu o capacitate de 24 000 t/an. Pînă în 1975, pe acelaşi amplasament se va mai construi o instalaţie similară de 40 000 t/an. De asemenea, se va construi şi o instalaţie de 5 000 t/an etilenglicol;

— o instalaţie de fibre poliamidice de 18 000 t/an în funcţiune la Humene şi una de 12 000 t/an D M T la Bratislava, pe baza unui procedeu propriu.

O instalaţie de amoniac de 1 000 t/zi prin procedeul Uhde ce se pune în funcţiune în acest an la Sala şi o instalaţie de uree de 200 000 t/an ce se pune în funcţiune în aceeaşi perioadă la Lovosice.

În anul 1973 se va pune în funcţiune la Neratovice o instalaţie de PVC de 50 000 t/an iar în anul 1975 o instalaţie de monomer, de 120 000 t/an şi de PVC de 100 000 t/an la Novacky. Pentru polietilena de joasă presiune, la Zaluzi, în anul 1975, se va pune în funcţiune o instalaţie de 80 000 t/an, iar pentru polietilena de înaltă presiune se va pune în funcţiune în 1975 la Bratislava o instalaţie de 40 000 t/an şi, în anul următor capacitatea acestei instalaţii se va dubla. În anul acesta se pune în funcţiune la Bratislava o instalaţie de polipropilenă de 30 000 t/an, iar în anul 1974 se va pune în funcţiune la Zaluzi o instalaţie similară de 80 000 t/an. În planul cincinal 1971—1975 producţia industriei chimice cehoslovace va spori cu 57% faţă de 32—34%, cît reprezintă creşterea producţiei pe ansamblul industriei în aceeaşi perioadă. Volumul total al investiţiilor afectat dezvoltării industriei chimice în acest cincinal atinge 27 miliarde coroane. În ceea ce priveşte comerţul exterior de produse chimice al R. S. Cehoslovace, situaţia este următoarea: volumul importurilor a atins în 1971 11,47 miliarde coroane, din care 6,07 miliarde sînt provenite din ţări capitaliste. Exportul de produse chimice a atins în acelaşi an 4,7 miliarde coroane, din care 2,45 miliarde coroane sînt provenite din ţări capitaliste.

Structura exportului de produse chimice pe ţări, exprimată în procente din valoarea totală a anului 1971, este următoarea:

— U.R.S.S.	26,1%
— R. F. a Germaniei	12,8%
— Austria	10,0%
— R. D. Germană	6,2%
— Italia	5,0%
— R. S. F. Iugoslavia	4,7%
— R. P. Polonia	3,8%
— Anglia	2,6%
— Elveţia	3,8%
— R. P. Ungară	2,7%

Structura importului de produse chimice al R. S. Cehoslovace pe anul 1971, pe ţări, exprimată în procente din valoarea totală a importului de produse chimice, este următoarea:

— U.R.S.S.	43,7%
— Anglia	9,9%
— R. F. a Germaniei	7,0%
— Elveţia	5,8%
— R. D. Germană	5,1%
— Austria	4,0%
— Olanda	3,0%
— Franţa	2,4%
— Malaesia	2,0%

Structura importului de produse chimice din anul 1971, exprimată pe grupe de produse în milioane coroane, este următoarea:

— Ţiţei şi derivate	4 468
— Fosfaţi şi îngrăşăminte chimice	826
— Produse chimice anorganice	647
— Medicamente	572
— Coloranţi organici şi produse auxiliare pentru industria textilă	386
— Reactivi şi produse foto	177
— Cauciuc sintetic şi natural	1 141
— Produse organice şi pigmenţi minerali	1 467

Structura exportului de produse chimice din anul 1971, exprimată pe grupe de produse în milioane coroane, este următoarea:

— Produse petroliere, petrochimice şi cocsochimice	1100
— Medicamente şi produse intermediare	785
— Reactivi şi produse pentru fotografie	275

— Coloranți organici și produse auxiliare pentru industria textilă	589
— Produse anorganice	296
— Produse organice și pigmenți minerali	1106

Așa cum rezultă din datele menționate, principalul produs de import al industriei chimice cehoslovace îl constituie țițeiul, care este asigurat practic în totalitate din Uniunea Sovietică. Necesarul de țiței al R. S. Cehoslovacă este în continuă creștere, urmînd a atinge 17 milioane t în anul 1975. Industria chimică din R. S. Cehoslovacă cooperează cu industria chimică din R. D. Germană pentru realizarea în comun a unor instalații ca, de exemplu, pirolizele pentru obținerea etilenei, cu industria chimică din R. P. Ungară pentru producerea în comun de medicamente și de cauciuc, cu industria chimică din Austria pentru fabricarea în comun de polipropilenă, de melamină și de butadienă. Pentru anul 1975, conform planului, se prevede o creștere a importurilor de 33% și a exporturilor de 30% în raport cu anul 1971. În principal, exporturile se vor limita numai la materii prime brute și în special la țiței, iar exporturile la produse cu un grad de prelucrare cît mai ridicat.

Industria chimică din Iugoslavia și-a dezvoltat volumul producției cu 16% în 1970, în comparație cu anul anterior, în timp ce indicele de creștere al întregii industrii a crescut cu 9%. Pe subramuri indicii cei mai ridicați de creștere i-a atins industria de medicamente, industria lacurilor și vopselelor și industria de prelucrare a materialelor plastice. Importul de produse chimice în Iugoslavia reprezintă 13,5% din totalul importurilor, în timp ce exporturile de produse chimice au o pondere mai redusă (6,4%). Din totalul exporturilor 55% sînt destinate țărilor socialiste, în timp ce din totalul importurilor de produse chimice numai 16% provin din țările socialiste. Volumul investițiilor afectat industriei chimice reprezintă 9% din totalul investițiilor industriale. În principal, aceste investiții sînt afectate dezvoltării industriei chimice de bază, a îngrășămintelor și a industriei de medicamente. La sfîrșitul anului 1970 numărul de salariați ai industriei chimice iugoslave a fost de 85 000 respectiv cu 6 300 salariați mai mult decît în 1969.
Dinamica producției de produse chimice, exprimată în mii tone pe anii 1969 și 1970, la principalele produse a fost următoarea:

	1969	1970
Acid sulfuric	696	747
Acid azotic	488	579
Acid fosforic	92	132
Amoniac	298	346
Hidroxid de sodiu	84	93
Clor	41	44
Carbonat de sodiu	109	113
Tripolifosfat de sodiu	24	28
Carbid	132	112
Formaldehidă	21	33
Îngrășăminte fosfatice (16,5% P_2O_5)	872	1 294
Îngrășăminte cu azot (25% N)	760	1 332
Acetat de polivinil	7	8
PVC	19	23
Polietilenă	21	20
Fibre celulozice	22	24
Fibre poliamidice	2	3
Vitamina C (tone)	229	312
Săpun	26	26
Detergenți	89	99
Lacuri și vopsele	70	78
Cleiuri sintetice	31	39

Problema aglomerării îngrășămintelor prezintă o importanță tot mai mare, ca urmare, pe de o parte, a creșterii continue a volumului producției acestora, iar, pe de altă parte, datorită faptului că îngrășămintele concentrate folosite pe scară largă în ultimii ani, ca: ureea, azotatul de amoniu și fosfatul de amoniu au o tendință puternică de aglomerare. Stabilizarea îngrășămintelor împotriva aglomerării nu este o problemă unică și pînă în prezent au fost încercați numeroși aditivi. Alegerea aditivului celui mai corespunzător este în funcție de natura îngrășămîntului, de condițiile de depozitare și de durata depozitării. Este stabilit faptul că procesul de aglomerare este accelerat de umiditate și de suprafața specifică, respectiv de mărimea granulelor. Din această cauză este evident că un îngrășămînt bine uscat și granulat se aglomerează mai greu decît un îngrășămînt ce se prezintă sub formă de pulbere și este ușor umezit. În principal, aditivii folosiți pentru prevenirea aglomerării au rolul de a proteja suprafața granulelor de contactul cu umiditatea atmosferică. Aditivii nu trebuie să fie toxici pentru plante în cantitățile în care se utilizează. În general, în prezent se folosesc trei categorii de aditivi, și anume:

— pulberi inerte care acoperă suprafața granulelor prevenind umezirea acestora;

— agenți de acoperire care reduc proprietățile hidrofobe ale granulelor;

— agenți încorporați în masa de îngrășăminte înainte de cristalizare sau de granulare, care modifică proprietățile fizice ale particulelor. În general, din această categorie fac parte sărurile anorganice.

Din prima categorie de produse, și anume cea a pulberilor inerte, fac parte carbonatul de calciu, argila, caolinul, kiselgurul sau silicea amorfă. Aceste produse sînt cu atît mai eficiente cu cît mărimea particulelor este mai mică.
Aceste pulberi se folosesc în proporții de 1—10% din greutatea îngrășămintelor. Cercetările recente în acest domeniu au dovedit că porozitatea pulberilor poate îmbunătăți proprietățile antiaglomerate ale acestora prin absorbția umidității; s-a dovedit însă, de asemenea, că prin tratarea acestor pulberi cu agenți tensioactivi se obțin proprietăți antiaglomerate de asemenea superioare. Se pare că prezența umidității sau a agenților tensioactivi face mai friabile legăturile ce se nasc între particule în timpul procesului de aglomerare. Agenții de acoperire sînt de două feluri, și anume:

— agenți activi de suprafață care modifică tensiunea de suprafață a soluției sau a peliculei de lichid formată prin condensare pe suprafața granulei. Dintre agenții activi de suprafață cei mai utilizați sînt detergenții nonionici, iar în ultimul timp polioxietilenele. În afară de aceștia se mai folosesc detergenți cationici, acizi grași aminați și în special octadecilamina și detergenții anionici de tipul arilsulfonaților ca, de exemplu, naftalensulfonatul de sodiu. Toți acești agenți sînt folosiți în cantități pornind de la cîteva sute de părți la milion, pînă la 0,1% din cantitatea de îngrășăminte. Acești agenți pot fi folosiți fie ca atare fie la tratarea pulberilor inerte.

— agenți hidrofobici care împiedică umezirea granulelor prin capilaritate. Din această grupă se folosesc parafina, uleiuri sicative, siliconi, unele din aceste produse fiind utilizate și pentru fabricarea de îngrășăminte cu solubilitate lentă.
Cea de a treia categorie de produse folosite ca agenți antiaglomerați, și anume produsele încorporate în masa de îngrășăminte cuprinde în general săruri de metale polivalente. Acțiunea antiaglomerată a acestor produse se manifestă printr-o tendință de înhibare a cristalizării reducînd substanțial formarea de soluții pe suprafața particulelor.
Cercetările efectuate în ultimii ani au dus la concluzia că anumiți compuși încorporați involuntar în masa de îngrășăminte au de asemenea proprietăți antiaglomerante. În acest sens se comportă compușii fierului sau aluminiului rezultați ca impurități la fabricarea acidului fosforic pe cale umedă. Îngrășămintele complexe fabricate din acid fosforic pe cale umedă se aglomerează mai greu decît cele fabricate din acid fosforic obținut din fosfor elementar. În afara celor doi factori principali care influențează procesul de aglomerarea îngrășămintelor sînt umiditatea și forma fizică a produselor. Alți factori mai sînt presiunea, durata și temperatura de depozitare. În ceea ce privește umiditatea atmosferică, influența acesteia în timpul depozitării poate fi eliminată prin ambalarea îngrășămintelor în saci căptușiți cu poliolefine. La depozitarea în vrac s-a constatat că în cazul în care umiditatea nu este excesivă, aglomerarea îngrășămintelor are loc numai la suprafață. Cercetările efectuate în fază de laborator cu privire la aglomerarea îngrășămintelor au dus la concluzia că rezultatele obținute nu sînt întotdeauna reproductibile pe scară mare. La comportarea în saci, testarea este mai simplă întrucît se păstrează cîțiva saci sub o sarcină comparabilă cu cea din magaziile de depozitare. Testarea prin comprimare în presă nu este întotdeauna concludentă pentru depozitarea în vrac. Această situație a determinat multe întreprinderi producătoare de îngrășăminte să stabilească relații empirice. Experiența acumulată a dus la concluzia că la o umiditate de peste 0,6%, tendința de aglomerare crește direct proporțional cu umiditatea granulelor, așa încît prevenirea aglomerării se poate realiza prin menținerea unei

umidităţi a granulelor sub această limită. Aglomerarea îngrăşămintelor este influenţată şi de presiune, dar îngrăşămintele se comportă diferit la acţiunea acestui factor, în funcţie de compoziţia lor. Astfel, în timp ce superfosfatul este practic insensibil la acţiunea presiunii, azotaţii sînt foarte sensibili. În ceea ce priveşte factorul temperatură, tendinţa de aglomerare creşte cu pătratul creşterii temperaturii de la o anumită limită în sus, denumită temperatura corectată, care variază de la un îngrăşămînt la altul. Astfel, la azotatul de amoniu temperatura corectată este 32,2°C. Dacă azotatul de amoniu trecut peste această temperatură este trecut de cîteva ori sub această limită, granulele aglomerate se sfărîmă singure, la această temperatură avînd loc o schimbare de fază. Unii aditivi adăugaţi azotatului de amoniu au tocmai rolul să elimine această fază de tranziţie.

În privinţa tendinţei de aglomerare s-au emis mai multe ipoteze. Una din acestea explică fenomenul de aglomerare prin formarea unor puncte între cristalele aparţinînd unor granule diferite avînd cristalele adiacente. O altă ipoteză consideră că au loc reacţii ionice care intervin în punctele de contact ale îngrăşămintelor complexe. Într-un simpozion recent s-a dovedit însă că aceste ipoteze nu pot fi acceptate. Grupul I.C.I. a realizat un aparat care permite contactul unei granule cu o alta sau cu o prismă de sticlă, determinîndu-se astfel deformarea radială a granulelor sub o sarcină controlată la o temperatură controlată. Cercetările au fost axate pe depistarea cauzelor aglomerării atribuite unuia din următorii factori:

— legături ionice sau Van der Waals;
— interacţiuni între cristale;
— adeziune capilară.

Cercetările efectuate au dus la concluzia că nici legăturile ionice şi nici cele Van der Waals, nici interacţiunile între cristale nu constituie adevărata cauză a aglomerării îngrăşămintelor, ci adeziunea capilară. Deşi, în prezent, cunoscîndu-se cauza nu se poate încă stabili în mod ştiinţific cel mai bun agent antiaglomerant, se poate afirma că în viitorul nu prea îndepărtat alegerea empirică a agenţilor antiaglomeranţi va deveni de domeniul trecutului.

Dacă sulful este sau nu un element nutritiv esenţial pentru plante este o problemă ce a fost viu controversată în ultimii ani. În luna martie 1972, la Londra, Societatea inginerilor chimişti împreună cu Societatea de îngrăşăminte din Anglia au organizat un simpozion cu tema rolul sulfului din sol în creşterea plantelor. Acest simpozion a fost generat, pe de o parte, de tendinţa de creştere rapidă a producţiei de îngrăşăminte minerale fără sulf, respectiv de procedeele prin atac nitric al fosforitelor ce iau o extindere tot mai mare în ultimii ani, iar pe de altă parte, de rezultatele cercetărilor legate de poluarea atmosferei cu bioxid de sulf, cercetări ce au dus la concluzia că în zonele în care această poluare are loc, rolul sulfului este vital în agronomie. O primă concluzie asupra rolului vital al sulfului în agronomie s-a tras la conferinţa internaţională ţinută pe această temă la Versailles în 1970. Ea a fost confirmată de către Tennessee Valley Authority în septembrie 1971 şi apoi reconfirmată la o altă conferinţă internaţională ţinută la Bruxelles în octombrie 1971, la care experţi de renume au confirmat pe baza cercetărilor efectuate că sulful este un element ce trebuie considerat esenţial în nutriţia plantelor alături de fosfor, potasiu şi azot. În plus, ei au afirmat că în multe cazuri sulful are şi rolul de a promova o absorbţie mai bună a celorlalte elemente nutritive. Ca urmare a acestor concluzii, în mai multe ţări în prezent se insistă asupra necesităţii de a se stabili exact cantitatea de sulf necesară ce trebuie introdusă împreună cu celelalte elemente nutritive. Două mari firme de îngrăşăminte din S.U.A. au început să fabrice îngrăşăminte cu sulf de tipul uree—sulf (Olin Corp. şi Shell Chemical Corp.), iar o altă firmă (Sherritt Gordon Mines) a început producţia unui îngrăşămînt granulat ce conţine în aceeaşi granulă uree şi sulfat de amoniu. Forme noi de îngrăşăminte cu sulf de tipul: uree granulată cu o peliculă de sulf, azotat de amoniu sau fosfat de amoniu amestecat cu superfosfat triplu au început să-şi găsească o utilizare din ce în ce mai largă. De asemenea, se propune ca îngrăşăminte cu sulf ce pot fi injectate în sol sub formă de soluţie apoasă, tiosulfatul de amoniu, soluţii de polisulfuri sau bisulfat de amoniu, sulfat solubil sau şlamuri conţinînd sulf. Consumul de sulfat de amoniu şi de superfosfat simplu a scăzut în Anglia din 1955 pînă în 1971 de la 200 000 t/an la 10 000 t/an, lipsind solul de o cantitate de sulf de circa 100 000 t în regiunile în care aceste îngrăşăminte au fost înlocuite cu îngrăşăminte NPK lipsite de sulf.

Una din problemele grele ce a trebuit rezolvată pentru determinarea necesarului de sulf a solului de către cercetători a fost aceea a determinării conţinutului în sulf din sol şi din plante. Deşi metodele analitice propuse au dat rezultate satisfăcătoare, ele sînt laborioase întrucît sulful trebuie trecut în întregime într-o singură formă care apoi trebuie dozată. De obicei se oxidează tot sulful la sulfat şi se dozează ca atare sau se reduce acesta la sulfit şi se dozează acesta din urmă. În ceea ce priveşte probele de plante, metoda este anevoioasă întrucît oxidarea cu acid percloric poate provoca explozii, iar cea cu acid azotic nu oxidează sulful din metionină, aşa încît trebuie folosit ca agent suplimentar de oxidare azotatul de amoniu. Metodele fizice de dozare a sulfului, pe de altă parte, nu sînt încă îndeajuns de concludente. Un analizor automat este utilizat în dozări uzuale pentru sulful din sol dar nu poate fi utilizat pentru dozarea sulfului din plante, iar spectrometria cu fluorescenţă în raze X dă erori în funcţie de celelalte elemente existente în probă ce trebuie corectate.

În trei insule engleze situate în regiuni diferite, oficiul meteorologic britanic a determinat pe o perioadă de zece ani (1959—1969) concentraţia de sulf în apă de ploaie în atmosferă şi în sol. Din cercetările efectuate a rezultat că majoritatea sulfului existent în atmosferă provine din surse naturale, dar şi cel din industria sau din arderea combustibililor contribuie într-o proporţie variabilă dar nu lipsită de importanţă la existenţa bioxidului de sulf în aer. Au apărut variaţii sezoniere de conţinut care la un moment dat s-au inversat fără să se fi găsit vreo explicaţie. Din datele rezultate se pot desprinde următoarele concluzii:

— pe sol, în atmosferă se degajă din sol 70—100 mg S/l de aer din surse biologice şi 35—45 mg S/l de aer din surse industriale;

— pe sol reintră 78—80 mg S/l prin precipitarea sub formă de SO_4 şi 75—100 mgs/l sub formă de absorbţie biologică;

— pe mare se degajă în atmosferă din degradări biologice 30—150 mg S/l şi 40—50 mg S/l din pulverizarea apei de mare în atmosferă;

— pe mare, se introduce în mare 70—100 mg S/l provenit prin precipitare sub formă de SO_4 şi 25—100 mg/S/l prin absorbţie de bioxid de sulf în apa mării.

În solurile acide bogate în sulf, acesta provine din oxidarea piritei care decurge conform unor cercetări recente, lent la *p*H neutru sau alcalin şi accelerat la *p*H 4,3—5,4 în prezenţa *thiobacillus ferrooxidans*. Adaosul de var în aceste soluri ajută la controlul oxidării piritei şi la oprirea unui proces nedorit provocat de acest microorganism şi anume formarea unui ocru aglomerat care blochează drenarea solului.

În solurile bogate în oxizi de aluminiu şi fier, sulfaţii sînt absorbiţi şi solubilizaţi de către apele meteorice cu mai mare uşurinţă decît azotaţii sau clorurile.

În ceea ce priveşte absorbţia sulfului de către plante, rezultatele cercetărilor efectuate în acest domeniu sînt foarte interesante. Astfel, mirosul şi gustul caracteristic multor legume şi în special la usturoi şi la crucifere se datoreşte în mare măsură unor compuşi ai sulfului.

Cercetări experimentale cu loturi martor, pe soluri lipsite de sulf şi determinări chimice senzoriale şi cromatografice au dus la concluzia că aroma şi gustul legumelor sînt strict dependente de conţinutul în sulf al solului. Cercetări similare s-au efectuat şi asupra unor culturi de iarbă pentru fîneţe, constatîndu-se rezultate mai bune în solurile în care s-a introdus sulfat de potasiu alături de celelalte elemente nutritive în comparaţie cu solurile lipsite de adaos de sulf. Cercetările făcute în Irlanda au dus la concluzia că în special în sud-estul acestui ţinut solul primeşte prea puţin sulf din atmosferă. Administrarea de sulf în sol a dus la un spor de culturi de legume de 26% la 24 din 31 soluri testate.

Determinări efectuate de staţiunea de cercetări I.C.I. au dus la concluzia că scăderea sulfului atmosferic sau a celui introdus cu îngrăşămintele chimice duce la o scădere a randamentului cerealelor. În anumite zone în care s-au făcut determinările s-a constatat că prin precipitaţii se introduc anual 20,1 kg S/ha, în timp ce consumul ierbii şi pierderile prin drenare ating 44,8 kg S/ha.

Specialiştii consideră că sarcina solului cu sulf este similară cu cea a azotatului. O parte din sulful extras de plante sau spălat de ape este reintrodus pe cale naturală din atmosferă.

Se consideră că aerul atmosferic are un conţinut uzual între 15 şi 40 mg S/m³, echivalent cu 40—100 mg SO_2/m^3, limite între care conţinutul în sulf al solului se menţine satisfăcător pentru un teren necultivat. Folosirea unor recolte intensive impune un adaos suplimentar de sulf pe care solul nu îl poate lua din atmosferă, cu atît mai mult cu cît pentru combaterea poluării atmosferei emisiunile de sulf sînt limitate în majoritatea ţărilor industrializate care practică şi o agricultură intensivă.

Acesta este motivul pentru care industria de îngrăşăminte chimice are o nouă problemă de rezolvat. În funcţie de compoziţia solului şi a atmosferei din regiunea în care această industrie intenţionează să-şi plaseze produsele, ea trebuie să ofere agriculturii îngrăşăminte chimice cu sulf în cantităţi corespunzătoare necesarului culturii respective pentru a putea face faţă concurenţei creată de firmele producătoare de îngrăşăminte capabile să asigure noile sortimente de îngrăşăminte cu sulf.

★ ★ ★

În Japonia, la Osaka, a intrat în funcţiune o nouă fabrică de metanol cu o capacitate zilnică de 1000 t. Fabrica a fost proiectată de Societatea Kellogg, specializată în realizarea unor unităţi de capacităţi mari. Aceasta a mai proiectat şi dat în producţie şi o fabrică de amoniac, dintre cele mai mari care s-au realizat pînă în prezent, cu o capacitate de 1375 t/zi.

★

În Scoţia, la Boness, a început să producă fabrica de negru de fum, construită cu ajutorul tehnic al firmei Continex-Texas. Capacitatea de producţie este de 30 000 t/an şi a costat 3 mil. lire.

★

În Republica Federală a Germaniei, în zona Ruhr, este în construcţie o fabrică de acid fumaric cu o capacitate anuală de 4000 t, ce va lucra după un procedeu pus la punct de Schweizerische Aluminium AG. Investiţiile sînt de 7 mil. D. M. Ca materie primă se va folosi soluţia de acid maleic rezultată ca subprodus la fabricarea anhidridei ftalice.
Soluţia este mai întîi încălzită la temperatură ridicată, pentru a se îndepărta impurităţile uşoare care rămîn de la fabricarea anhidridei ftalice, după care se adaugă catalizatorul.
Acidul maleic existent în soluţie se izomerizează, apoi se răceşte, iar cristalele formate se separă prin centrifugare.
Pentru a obţine un produs cît mai pur, are loc o recristalizare a acidului fumaric, cînd se adaugă în soluţie cîte un absorbant.

★

Producţia de sulf a Canadei a crescut de la 400 000 t, în 1960, la 4,3 mil. t, în 1970, şi constituie în prezent o problemă pentru producători din cauza saturării pieţei şi a preţului redus. Astfel, preţul sulfului a scăzut de la 37,5 dolari/t, în 1968, la 6,4 dolari/t, în iulie 1971.
Ţinînd seamă de stocurile care au crescut, precum şi de valoarea producţiei de 50 mil.t în 1980, Consiliul Naţional de Cercetări din Canada a elaborat un program pentru a găsi noi utilizări ale sulfului.
Cea mai mare aplicaţie potenţială pentru consumarea unor cantităţi apreciabile pare să fie producerea de spumă rigidă pe bază de de sulf, cu calităţi termoizolante bune, şi betoane rezistente la acizi, săruri şi solvenţi, cu permeabilitate scăzută şi care nu ridică probleme la îngheţ.

★

În 1970 producţia de plastifianţi a S.U.A. a fost de circa 606 000 t, fiind doar cu 3% mai mică decît cea din 1969. Producţia cea mai mare au înregistrat-o plastifianţii ciclici: 450 000 t, dintre care 200 000 t reprezintă dimetilftalaţii.
Producţia plastifianţilor ciclici a scăzut mai mult (—6%) decît a celor ciclici (—2,5%). În 1970 s-au fabricat 153 000 t plastifianţi aciclici. Cea mai importantă grupă au fost esterii epoxidici, cu 43 000 t. Comparativ cu producţia americană, în R.F.G. s-au fabricat în 1970 circa 310 000 t plastifianţi, din care 85,5% esteri ai acidului ftalic (S.U.A.: 64%).

În Louisiana, Statele Unite — societatea Monsanto montează o instalaţie pentru fabricarea răşinilor pe bază de anahidridă etilenmaleică, ce urmează să fie gata în primul trimestru al anului 1973.
Nu au fost publicate date în legătură cu capacitatea de producţie; s-a menţionat numai că va fi satisfăcut necesarul pentru următorii ani.

★

În Finlanda, în cadrul complexului petrochimic de la Porvoo se realizează o fabrică pentru obţinerea butadienei, cu o capacitate anuală de 20 000 t. Materia primă provine de la instalaţia de etilenă dată în funcţiune în ultimul an. Constructorul principal este Societatea olandeză Lummus care răspunde de inginerie, proiectare şi montare.
Pentru extragerea butadienei din fracţiunea C_4 se va folosi procedeul ACN aparţinînd Societăţii Sheel. Intrarea în producţie va avea loc în 1974.

★

Pentru oţelăria de la Ijmuiden — Olanda, — Societatea Linde — construieşte o fabrică de oxigen cu o capacitate de 30 000 m³/h şi 10 000 m³/h azot. Darea în funcţiune este prevăzută pentru jumătatea anului 1973.
Investiţiile totale se vor ridica la circa 40 mil. DM, în care este inclusă şi partea necesară realizării rezervoarelor pentru depozitarea acestor gaze.

★

Toyo Soda Manufacturing a început construcţia unei fabrici de polietilenă de densitate joasă, cu o capacitate anuală de 40 000 t. Aceasta este amplasată în incinta complexului de la Jokkaichi şi urmează să fie gata în aprilie 1973.

★

În Sicilia, la Priolo, Montedison Co. a planificat realizarea unei instalaţii pentru cracarea parafinelor şi obţinerii alfa-olefinelor, cu o capacitate anuală de 150 000 t.
Alegerea acestei căi de fabricare a alfa-olefinelor pare destul de curioasă, dacă se are în vedere faptul că Montedison are deja o tehnologie care foloseşte ca materie primă etilena.
În Europa, singurul producător care aplică procedeul de cracare a parafinelor este firma Sheel.

★

În Polonia, în cadrul complexului de la Plock este gata o nouă unitate pentru piroliza gazolinei, cu o capacitate anuală de 30 000 t. Constructorul principal a fost PBP-Petrobudowa. Fabrica, una dintre cele mai importante aparţinînd acestui complex, produce etilenă şi propilenă, materii prime pentru fibrele artificiale, substanţe farmaceutice.
Alături de Petrobudowa, la realizarea acestei instalaţii au mai participat încă alte douăzeci întreprinderi poloneze.

★

La Combinatul de îngrăşăminte cu azot de la Kedzierzyn—Polonia—au început lucrările privind schimbarea materiei prime, şi anume înlocuirea cărbunelui cu gaze naturale.
Se apreciază că aceste modificări vor duce la o

PRODUCŢIA DE PLASTIFIANŢI ÎN S.U.A. (în mii t)

	1969	1970	1969/70 (%)
Plastifianţi ciclici	464,4	452,6	— 2,5
Esteri ai acidului fosforic	30,3	42,8	41,3
Fosfat tricrezilic	21,1	20,8	— 1,1
Esterii acidului ftalic	401,3	388,2	— 3,3
Dibutilftalat	15,7	10,4	—33,5
Diizodecilftalat	62,1	56	— 9,8
Dioctilftalat	199,0	197,7	— 0,6
Esterii acidului trimelitic	3,4	4,4	29,5
Diverse	29,4	29,2	— 0,6
Plastifianţi aciclici	163,1	153,3	— 6,0
Esterii acidului adipic	29,9	24,5	—17,9

reducere a prețului de producere cu circa 1000 zloți pentru fiecare tonă de amoniac. Aceste modificări vor costa 707 mil. zloți, care se vor recupera în mai puțin de trei ani.
Lucrări asemănătoare s-au făcut în ianuarie 1971 și la fabrica de la Tarnow, care produce aceleași îngrășăminte.

★

În Anglia, la Scal Sands — Teesside, este gata pentru a intra în funcțiune o instalație de fabricare a 27 000 t/an metacrilat de metil monomer. Fabrica va produce, în afară de aceasta, acid metacrilic, precum și alți esteri metacrilici.
Produsul finit — metacrilatul de metil — se va prelucra ca folii și va fi comercializat sub denumirea de Oroglas 75, fiind de peste șaizeci și cinci de ori mai rezistent decît sticla obișnuită.

★

Întreprinderea comercială de Stat I.N.A. — Z.P.F. din Zagreb a semnat de curînd un contract de colaborare cu firma austriacă Hiag Werke A.G., privind tehnologia de fabricare a formaldehidei și a derivaților acesteia, ca, de exemplu, adezivi ureoformaldehidici.
Contractul prevede, de asemenea, cumpărarea metanolului, materia primă în proces, tot de la firma austriacă.
Pentru oxidarea metanolului, se folosesc drept catalizatori oxizi metalici fabricați de Hiag Werke și cunoscuți sub denumirea de Fox-Hiag.

★

În Uniunea Sovietică, la Solikamsk, este în construcție un combinat de de îngrășăminte potasice cu o capacitate anuală de 2,5 mil. t. Darea în funcțiune va avea loc în iulie 1975. Inițial a fost prevăzut să fie gata în 1976, însă pe parcurs s-a stabilit că investițiile se pot realiza în 18 luni.

★

În Cehoslovacia, în cadrul complexului petrochimic de la Spolva — Neratovice se vor construi o unitate de electroliză și o fabrică de clorură de vinil monomer, ce urmează a intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1974—începutul lui 1975.
Electroliza va avea o capacitate anuală de 130 000 t clor și va fi echipată cu 24 celule cu mercur de Nora tip M_2, de mare capacitate.
În afara de unitatea propriu-zisă de electroliză, de Nora mai livrează instalații pentru: prepararea și purificarea saramurii, răcirea, uscarea și comprimarea clorului, comprimarea hidrogenului, demercurizare și o fabrică de hipoclorit.
De asemenea, echipamentul necesar controlului poluării va fi furnizat tot de către de Nora.
Clorul produs finit va fi utilizat în întregime la fabricarea clorurii de vinil monomer. Furnizorul acestei instalații este societatea austriacă Voest, responsabil cu ingineria, proiectarea, procurarea de echipament și darea în funcțiune.
Capacitatea de producție este de 100 000 t/an clorură de vinil și se realizează după o tehnologie pusă la punct de firma Stauffer.

★

Societatea Kellog întocmește un studiu tehnico-economic pentru Societatea Multi Minerals, privind un procedeu nou de fabricare a fosfatului monocalcic, și dicalcic a acidului fosforic de înaltă puritate, studiat și pus la punct într-o instalație-pilot timp de mai bine de doi ani.
În funcție de concluziile acestui studiu, care costă 100 000 dolari, Multi Minerals urmează să construiască o fabrică de 100 000 t/an P_2O_5. Fosfații de calciu se vor utiliza în zootehnie pentru hrana animalelor, iar acidul fosforic la fabricarea îngrășămintelor lichide.

★

Societatea franceză Liquide Gaz de France este interesată — atît sub aspect tehnic, cît și comercial — în recuperarea frigoriilor ce se pun în libertate la regazeificarea gazului natural lichefiat. Această problemă preocupă din ce ce în ce mai mult ținînd seamă că, în 1976 în Port Autonome de Marseille se vor depozita în vederea regazificării, circa 3,5 miliarde m^3 gaze naturale importate din Algeria.
În acest sens au fost studiate mai multe metode de recuperare a acestor calorii rămase absorbite de gaze, care în 1976 vor ajunge la 40 mil. kcal/h (83 000 kcal/m^3 gaz lichid între —161 și 0°C), dar nu a fost luată o hotărîre în ceea ce privește aplicarea.

★

În Japonia, în cadrul complexului de la Kawasaki, este în construcție o instalație pentru producerea acidului nicotinic și a nicotinamidei, după o nouă tehnologie ce folosește ca materie primă derivații piridinei.
Fabrica are o capacitate de producție de 2400 t/an și urmează să intre în funcțiune la sfîrșitul acestui an.
În acest fel, necesarul intern, pînă acum din import, va fi în întregime satisfăcut.
Acidul nicotinic și nicotinamida se vor utiliza la fabricarea produselor farmaceutice și a coloranților.

★

În Algeria, la Skikda, societatea Toyo Eng. construiește pentru Sonatrach o fabrică de etilenă cu o capacitate anuală de 130 000 t, ce va lucra după procedeul Lummus.
Ca materie primă se va utiliza etanul. Instalația face parte din complexul petrochimic de la Skikda în care se vor investi peste 93 mil. dolari și unde se va mai fabrica: polietilenă de densitate joasă, clor, clorură de vinil monomer, policlorură de vinil.

★

La Siracuza, în Italia, Societatea Raisom își extinde producția, prin construirea de noi unități pentru fabricarea anuală a: 22 000 t benzen, 44 000 t toluen și 64 000 t xilen, în afară de 700 000 t/an gaze petroliere lichefiate, cocs de petrol și gazolină. Costul instalațiilor se ridică la aproximativ 17 000 mil. lire.

★

În statul brazilian Bahia a intrat în funcțiune o fabrică pentru convertirea toluenului în izocianați, care a costat 200 mil. cruzeires.
Nu au fost publicate date în legătură cu procedeul aplicat și capacitatea instalației.

★

În Spania, la Complexul de la Huelva, se construiește o fabrică de amoniac cu o capacitate de 300 000 t/an și alta de uree, ce va folosi ca materie primă produsele nafta.
Investițiile sînt apreciate la 35 mil. dolari și urmează a fi gata în 1975.

★

În Republica Federală a Germaniei, la Rheinberg, se montează o fabrică de clorură de vinil monomer cu o capacitate anuală de 200 000 t, ce va fi dată în funcțiune în 1974.
Monomerul va servi la obținerea policlorurii de vinil a cărui producție se va extinde de la 25 000 la 115 000 t/an.
Constructorul principal este Societatea Solvay.

★

În vestul Franței, la Montoir — de — Bretagne, societatea Grande Paroise construiește un combinat de îngrășăminte complexe N P K cu o capacitate de 150 000 t/an.
Construcția va dura circa doi ani. Acidul fosforic se va fabrica după procedeul A.P.C.

★

Pe baza unui contract semnat cu firma Krebs, Combinatul de sodă calcinată de la Cabo Frio-Brazilia — construit în 1960, urmează să-și mărească capacitatea la 600 t/zi sodă calcinată obișnuită și 250 t/zi sodă grea — cu densitate mare.
Intrarea în producție va avea loc în 1973.

★

În Anglia, la Runcorn, Societatea I.C.I. urmează să construiască o instalație mare pentru producerea solvenților clorurați ca tricloretilena și percloretilena, după tehnologia pusă la punct de P.P.G.
Fabrica este astfel concepută încît să se poată obține unul sau celălalt produs, în funcție de cerere.
Capacitatea de producție este de peste 100 000 t/an.
Intrarea în funcțiune va avea loc la jumătatea anului 1974.

CHIMIE FIZICĂ-CINETICĂ-CATALIZĂ

Cinetica reacției de hidroliză alcalină a epiclorhidrinei. S-a cercetat cinetica reacției de hidroliză a epiclorhidrinei într-o soluție apoasă de carbonat de sodiu, în condiții de lucru similare cu cele utilizate în tehnologia de producere a glicerinei. Procesul de hidroliză pînă la glicidol are loc pe baza unei reacții bimoleculare, constanta vitezei de reacție fiind dată de ecuația $K_1 = 4{,}18\ M_1M_2^{-1}$ (mol^{-1}. min^{-1}), în care M_1 este excesul molar de carbonat de sodiu (1,0 pînă la 1,2) și M_2 — excesul molar de apă (15 pînă la 25). Hidratarea glicidolului pînă la glicerină decurge conform cineticii reacțiilor pseudo moleculare, constanta vitezei de reacție avînd valoarea $K_2 = 0{,}11$ (min^{-1}). Valorile energiilor de activare sînt: 15,8 cal. mol^{-1} pentru prima treaptă și 19,5 cal. mol^{-1} pentru cea de a doua treaptă a reacției.

Peterka, Vl. și Pexidr, V., Chem. Prumysl., **22** (**47**), nr. 8, aug. 1972, p. 382–384.

Reactivitatea derivaților fenolului în procesul de oxidare în fază lichidă a etilbenzenului. Fenolii substituiți sînt folosiți ca inhibitori ai oxidării în fază lichidă a hidrocarburilor. Acțiunea lor depinde atît de proprietățile substanței care se oxidează, activitatea radicalilor peroxidici, condițiile de reacție, cît și de structura chimică proprie și de posibilitatea formării de radicali. S-a studiat inhibarea de către fenolii substituiți a oxidării în fază lichidă a etilbenzenului în intervalul de temperatură 70—80°C. Se dau: curbele cinetice ale descompunerii fenolilor substituiți, curbele cinetice ale absorbției oxigenului în cazul oxidării neinhibate, cît și cu folosirea de inhibitori, valorile constantelor de viteză. Secvența capacității de inhibare a fenolilor este următoarea: *p*-dihidroxibenzen > *o*-dihidroxibenzen > *p*-metoxifenol > *o*-metoxifenol > *p*-etilfenol > *m*-metoxifenol > *m*-cresol > *m*-dihidroxibenzen. Se propune folosirea dihidroxibenzenilor ca inhibitori de oxidare.

Kucer, R. V., Peiceva, A. I. și Nikolaevskii, A. N. J. Org. Him., **8**, nr. 7, iul. 1972, p. 1 462–1 466.

Cinetica reacției de oxidare a *p*-xilenului la acid tereftalic. Deși obținerea acidului tereftalic pe cale industrială prin oxidarea *p*-xilenului a căpătat în ultimul timp o largă răspîndire, datele cinetice publicate sînt reduse. Scopul lucrării de față a fost studierea reacției de oxidare a *p*-xilenului cu aer în mediu de acid acetic (concentrația *p*-xilenului: 2,02 moli/l) în prezență de acetat de cobalt ($2{,}73 \cdot 10^{-2}$ moli/l), cu adaus de bromură de amoniu ($2{,}55 \cdot 10^{-2}$ moli/l) drept catalizator.
Curbele cinetice ale modificării concentrației produselor de reacție arată că produsele intermediare stabile ale oxidării sînt: alcool, aldehidă și acid *p*-toluic, *p*-metilbenzilacetat și *p*-carboxilbenzaldehidă.
S-au determinat constantele de viteză a reacției funcție de temperatură (130—200°C) și de concentrația inițială de Co^{2+} ($1{,}36 \cdot 10^{-2} \cdot 2{,}73 \cdot 10^{-2}$ moli/l) și Br^- ($0{,}64 \cdot 10^{-2}$—$5{,}1 \cdot 10^{-2}$ moli/l).

Alecsandrov, V. N., Gluzman, S. S., Elman, V. H., Golubev, G. S., Homin, V. V., Sidorova, A. A. și Kovalev, L. S. Neftehimiia, **12**, nr. 4, iul. – aug. 1972.

Reacția dintre metan și vapori de apă. Reacția dintre metan și vapori de apă pe catalizator de nichel reprezintă în realitate un complex de reacții care se produc pe sau aproape de suprafața catalizatorului. O analiză a variabilelor care contribuie la această reacție nu a fost efectuată însă în întregime.
Autorii au cercetat influența transferului extern de masă și a difuziunii interne asupra reacției dintre metan și vapori de apă. Influența transferului extern de masă a fost dedusă corelîndu-se viteza de transfer de masă cu viteza cinetică a reacției. Rezistența datorită transferului extern de masă s-a dovedit a fi neglijabilă pentru condițiile particulare de lucru. Influența difuziunii interne a fost analizată calitativ după o diagramă, care ilustrează variația vitezei inițiale de reacție cu inversul diametrului particulei. Ea poate fi calculată în forma unui „factor de eficiență". În cazul reacției dintre metan și vapori de apă, care este considerată a fi o reacție de ordinul unu și ireversibilă, s-a găsit că factorul de eficiență este redus pentru particule mai mari.

Allen, D. W., Gerhard, E. R. și Likins, Jr. M. R. Brit. Chem. Eng. & Proc. Techn. **17**, nr. 7–8, iul. – aug. 1972, p. 605–607.

Studii cu privire la extinderea eficacității unui catalizator de post-combustie. Catalizatorii pe bază de metale nobile sînt cunoscuți drept catalizatori de post-combustie efectivi, dar prezintă dezavantajele că sînt scumpi și nu sînt rezistenți față de plumbul conținut în aditivii pentru carburanți. O alternativă prezintă utilizarea unor oxizi sau amestecuri de oxizi ai unor metale nenobile. Cu ajutorul unei aparaturi pentru determinarea activității după metoda cu pulsații s-a stabilit o corelație funcțională între randament și temperatura catalizatorului, chiar pentru reacții exoterme. Pe lîngă dependența de temperatură a randamentului, au fost determinați și parametri ai cineticii de reacție.

Schwab, G. M. și Donga, Gr. Chem. Ing. Tech. **44**, nr. 16, aug. 1972, p. 957–962.

Proprietățile catalitice ale zeoliților conținînd paladiu la hidrogenarea dimetiletinilcarbinolului. S-a studiat activitatea catalitică a paladiului (0,1—5% greutate) pe zeoliți (de tip CaA și CaX) în reacția de hidrogenare a dimetiletinilcarbinolului. Reacția s-a efectuat pe o instalație de laborator de hidrogenare în fază lichidă cu dispozitiv pentru măsurarea potențialului la 20°C.
Se dau curbele cinetice și potențiometrice ale hidrogenării dimetiletinilcarbinolului, dependența activității totale și specifice ale paladiului depus pe zeoliți de conținutul în paladiu. S-a constatat că probele de catalizator cu conținut scăzut de substanță activă prezintă proprietăți catalitice asemănătoare platinei, iar cele cu conținut mai mare pe cele ale paladiului. Pe toate probele de catalizator studiate s-a hidrogenat de preferință legătura acetilenică.

Sokolski, D. V., Gogol, N. A. și Sliomenzon, N. L. Kinetika i Kataliz, **13**, nr. 4, iul. – aug., 1972, p. 982–986.

Activitatea catalitică a cobaltului și aliajelor sale cu nichelul în reacția de hidrogenare a acetonei. S-a studiat cinetica reacției de hidrogenare în fază gazoasă a acetonei la alcool izopropilic pe catalizatori de cobalt și nichel-cobalt la temperaturi de 50—90°C.
S-a stabilit similitudinea relațiilor cinetice ale reacției pe cobalt și aliaj de cobalt-nichel cu un conținut în cobalt de pînă la 50%, precum și pe catalizatori de cobalt și nichel-cobalt conținînd aproximativ 70% cobalt. Aliajul conținînd 32% Ni și 68% Co ocupă o poziție intermediară. Activitatea catalitică a sistemului nichel-cobalt este maximă pentru aliajul conținînd 50% Ni — 50% Co activitatea catalitică a nichelului fiind mai ridicată ca cea a cobaltului.
Sînt interpretate modificările parametrilor cinetici (viteza specifică a reacției în condiții standard: 48% Co., 52% Ni, temperatura 35°C, constanta specifică de viteză, suprafața specifică, energia de activare) ai reacției în funcție de compoziția catalizatorilor în sistemele Ni — Co și Ni—Cu.

Babkova, P. B., Avetisov, A. K., Liubarskii, G. D. și Ghelbstein, A. I., Kinetika i Kataliz, **13**, nr. 4, iul. – aug. 1972, p. 915–921.

Studiul procesului de reducere a catalizatorilor de nichel depuşi pe un suport poros. S-a cercetat procesul de reducere cu hidrogen a catalizatorilor de nichel utilizaţi în procesul tehnic de conversie a metanului. Pentru a se putea urmări influenţa proceselor de difuziune internă asupra desfăşurării reacţiei de reducere, s-au utilizat catalizatori granulaţi poroşi. S-a stabilit că în prima etapă a procesului are loc îndepărtarea apei din materialul supus reducerii. În cazul granulelor de dimensiuni mici, procesele de eliminare a umidităţii şi de reducere se suprapun. În general, reducerea catalizatorilor pînă la o greutate constantă se termină după un interval de timp de 2 ore, la temperatura de 600°C.

Lavrentovici, R. F., Ocereteanko, I. A. şi Veselov, V. V. Ucr. Him. J., **38**, nr. 7, iul. 1972, p. 677–680.

INGINERIE CHIMICĂ

Calcularea cu ajutorul unui computer, a coeficienţilor de activitate din punctele de fierbere. Se propune o metodă de calculare, cu ajutorul unui computer, a constantelor Margulies şi Van Laar din punctele de fierbere, stabilite experimental. Ea se bazează pe o adaptare neliniară, după metoda celor mai mici pătrate, la ecuaţia curbei de fierbere. Rădăcinile ecuaţiilor găsite au fost calculate cu ajutorul metodei lui Müller, în forma dezvoltată de Wang şi adaptabilă la computer digital.
Valabilitatea metodei a fost dovedită prin compararea datelor calculate cu cele corespunzătoare stabilite experimental pentru zece sisteme binare.

Carli, A. Brit. Chem. Eng. Proc. Tech. **17**, nr. 7–8, iul. aug. 1972, p. 649–651.

Optimizarea unor agitatoare pentru îndepărtarea maximă a căldurii de reacţie. La efectuarea în agitatoare a unor reacţii exoterme sau a altor procese legate de cedare de căldură, căldura rezultată nu este preluată de obicei complet de fluxuri de entalpie, ci rămîne un rest de căldură, care trebuie înlăturat prin peretele recipientului. Cu creşterea turaţiei se intensifică şi fluxul de căldură prin peretele recipientului, dar concomitent rezultă mai multă căldură de agitare, care trebuie îndepărtată cu fluxul de căldură de reacţie prin peretele recipientului, problemă importantă în cazul răcitoarelor. De aceea, la construcţia de răcitoare se ridică ca problemă de optimizare stabilirea turaţiei optime pentru care diferenţa dintre fluxul de căldură ce străbate peretele şi capacitatea de agitare să fie maximă. Aceste probleme de optimizare au fost rezolvate pe baza principiului similitudinii, iar relaţiile obţinute pentru diferite recipiente de agitare au fost expuse în forma a două foi de lucru: una pentru îndepărtarea căldurii, în cazul a două agitatoare cu ancoră, cu diferite lăţimi de fantă, în condiţii de curgere laminară, pentru domeniul $Re < 100$, şi cealaltă pentru îndepărtarea căldurii în cazul a patru agitatoare cu diferite construcţii de recipiente pentru domeniul $Re > 200$. Sînt date trei exemple de aplicare a foilor de lucru.

Pawlowski, J. şi Zlokarnik, M. Chem. Ing. Tech. **44**, nr. 16, aug. 1972, p. 982–986.

Acţiunea componentei axiale a forţei în agitatoarele mecanice cu viteză mică. S-au analizat ecuaţiile diferenţiale fundamentale care descriu curgerea lichidelor în vasele prevăzute cu agitatoare mecanice şi s-a dedus expresia matematică care exprimă valoarea componentei axiale a forţei care acţionează asupra agitatorului. În cazul agitatoarelor cu o viteză de rotaţie mare şi a lichidelor cu o viscozitate mică, valorile forţelor axiale sînt relativ mici şi nu afectează într-o măsură sensibilă proiectarea agitatoarelor. Din contră, în cazul agitatoarelor cu o turaţie mică, în special a agitatoarelor-melc şi a lichidelor vîscoase, valorile componentelor axiale devin considerabile şi nu pot fi neglijate în proiectarea utilajelor. Se dau exemple de calcul.

Novak, V. şi Rieger, F., Chem. Prumysl., **22** (47), nr. 8, aug. 1972, p. 375–378.

Controlul schimbătoarelor de căldură. Ţinînd seama că în practică toate instalaţiile chimice conţin aparate pentru schimb termic, autorul descrie posibilităţile de control al schimbătoarelor de căldură utilizate în diferite situaţii; schimbătoare de căldură pentru schimb termic între două lichide încălzitoare cu abur, condensatoare şi vaporizatoare etc. Sînt discutate sistemele de control în cascadă şi de control şi feed- forward, cum şi sistemele pentru mai multe scopuri.

Liptak, B. Brit. Chem. Eng. Proc. Tech., **17**, nr. 7–8, iul. – aug. 1972, p. 637–645.

COROZIUNE

Inhibarea coroziunii oţelului-carbon în soluţii de dietilen-glicol. S-a studiat posibilitatea utilizării de dietilenglicol (DEG) ca inhibitori ai coroziunii oţelului-carbon de către fosfaţi şi amine. Se descrie influenţa adaosului de: fosfat de sodiu disubstituit şi amine (monoetanolamină, dietanolamină, trietanolamină) asupra vitezei de coroziune în soluţii de DEG.
Se indică: concentraţiile optime şi eficacitatea acţiunii inhibitoare a adaosului de amine asupra coroziunii oţelului într-o soluţie 60% de DEG la 100°C; stabilitatea la coroziune în diferite soluţii saline ($CaCl_2$, NaCl) de DEG cu adaos de 40 g/l monoetanolamină; influenţa oxigenului asupra vitezei de coroziune. S-au efectuat cercetări potenţiometrice stabilindu-se: modificarea potenţialului staţionar al oţelului în soluţie de DEG la 80°C, precum şi curbele anodice potenţiostatice în soluţie 60% DEG cu adaos de NaOH sau monoetanolamină. S-a stabilit că aceasta din urmă este un inhibitor efectiv al coroziunii în soluţie de DEG (60—90%).
Fosfatul de sodiu disubstituit, dietanolamina şi trietanolamina încetinesc coroziunea oţelului în soluţie 60—90% DEG la 100°C.

Kocerghina, D. G. şi Gorelik, A. A. J. Prikl. Him., **45**, nr. 7, iul. 1972, p. 1492–1497.

CHIMIE ANORAGNICĂ

Studiul disocierii termice a selenitului de beriliu. S-a cercetat disocierea termică a selenitului de beriliu, $BeSeO_3$, compus chimic puţin studiat pînă în prezent. S-a stabilit că din soluţii apoase se obţine compusul $BeSeO_3 \cdot 4H_2O$, a cărui disociere termică decurge în cîteva etape succesive: îndepărtarea apei în două etape, recristalizarea în $BeSeO_3$ la temperatura de 340°C şi apoi descompunerea la 460°C.
Reacţia globală a disocierii termice este:

$$BeSeO_3 \cdot 4H_2O \rightarrow BeO + SeO_2 + 4\ H_2O$$

Berezina, M. I., Pecikovski, V. V. şi Pinaev, G. F., J. Neorg. Him., **17**, nr. 7, iul. 1972, p. 1795–1978.

Polarizarea anodică a zirconiului în săruri topite. S-a cercetat polarizarea anozilor de zirconiu într-o topitură eutectică de clorură de litiu şi clorură de potasiu, la temperaturi de 400, 500, 600, 800°C, în limitele unor densităţi de curent cuprinse între 1 şi 1000 mA/cm². Curbele de polarizare obţinute la 600 şi 800°C prezintă aspectul uzual al curbelor de polarizare anodică, în timp ce pe curbele obţinute la 400 şi 500°C (deci la temperaturi mai mici decît cea a începutului de disproporţionare a biclorurii de zirconiu) apar paliere, datorită formării unei pelicule de pasivizare. Această peliculă este formată din biclorură de zirconiu, insolubilă în topitură. Pe măsură ce se măreşte densitatea curentului de polarizare, pelicula de $ZrCl_2$ se distruge prin oxidare pînă la $ZrCl_4$.

Grecina, T. N., Barciu, K. V. T. şi Seiko, I. N. Ucr. Him. J., **38**, nr. 7, iul. 1972, p. 656–659.

Cercetarea procesului de emulsionare a acidului fosforic de extracţie cu petrol. Acidul fosforic de extracţie conţine o parte din metalele rare existente în materia primă (fosforite sau apatite), ca: lantanide, vanadiu, toriu, uraniu ş.a., constituind o materie primă potenţială pentru obţinerea acestora. Procedeul cel mai utilizat de valorificare a metalelor rare din acidul fosforic de extracţie se bazează pe extracţia lichid: lichid, efectuată cu ajutorul diferiţilor agenţi de extracţie dizolvaţi în petrol. Deoarece separarea ulterioară a celor două faze întîmpină greutăţi datorită formării unor emulsii, s-au cercetat modalităţile de eliminare a procesului de emulsionare. S-a stabilit că, în cazul separării fazelor în prezenţa de benzen, se poate evita practic total emulsionarea acidului fosforic şi s-au determinat condiţiile optime de efectuare a procesului.

Dobrowolski, J. şi Bogucki, Y. A., Przem. Chem., **51**, nr. 7, iul. 1972, p. 456–458.

Cercetarea compoziției compușilor formați în urma reacției dintre silicoaluminatul de sodiu și oxidul de calciu în soluție apoasă. S-au cercetat reacțiile în fază apoasă dintre silicoaluminatul de sodiu și oxidul de calciu, reacții care au loc în etapa de regenerare a alcaliilor în procedeul Bayer de producere a aluminei. Principalele faze solide formate sînt: la 90°C — silicatul de calciu hidratat de tipul $m CaO \cdot SiO_2 \cdot x H_2O$, în care $m < 2$, și hidrogranații de tipul $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot n\ H_2O$, în care x prezintă două valori ($x = 0{,}5—0{,}7$; $x = 1{,}5$); la 170°C se formează hidrogranați cu un conținut mai ridicat în SiO_2, datorită descompunerii silicatului de calciu hidratat.

Grigorieva, G. D., Eremin, N. I., Firfarova, I. B., Tehovolskaia, D. I. și Paşkevici, L. A., Neorg. Materiali, 8, nr. 8, aug. 1972, p. 1481–1486.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Studiul plăcuțelor din monocristale de BiTe și BiSe. Pentru prima dată s-au obținut plăcuțe monocristaline mari, cu suprafața de 3—4 cm^2 și grosimea de 30—100 μ din soluțiile solide γ ale sistemelor Bi—Te și Bi—Se, cu un conținut de 50% atomice Bi. S-au cercetat conductibilitatea electrică, caracteristicile termice și concentrațiile purtătorilor de sarcini în monocristalele tabelare obținute. S-a stabilit că monocristalele mari de BiTe și BiSe prezintă valori crescute ale conductibilităților electrice în planul (0001), față de valorile aceloraşi materiale policristaline, fenomen care poate fi explicat prin anizotropia accentuată a mostrelor studiate. A fost pusă la punct o metodă pentru determinarea valorilor dislocațiilor în BiTe și s-a stabilit că acestea sînt de ordinul $10^4—10^5$ cm^{-2}.

Abrikosov, N. H., Skudnova, E. V. și Poreţkaia, L. V., Neorg. Materiali, 8, nr. 8, aug. 1972, p. 1401–1403.

Unele probleme privind tratamentul termic al materialelor semiconductoare. S-au cercetat unele aspecte fizico-chimice legate de tratamentul termic al materialelor semiconductoare. Studiul s-a efectuat pe siliciu și germaniu, care prezintă o analogie structurală cu majoritatea celor mai importante materiale semiconductoare. S-a ajuns la concluzia că, în cazul studierii problemelor legate de tratamentul termic al materialelor semiconductoare cu un conținut ridicat de elemente de aliere, care posedă o viteză de difuziune mare, este indicat ca studiul curbelor de solubilitate limită a acestor impurități să fie efectuat într-un interval larg de temperatură, mergînd pînă la temperatura ambiantă. S-a elaborat o nouă ipoteză privind variația proprietăților electrice a semiconductoarelor în funcție de aspectul curbelor de solubilitate limită a impurităților.

Potemkin, A. I., Neorg. Materiali, **8**, nr. 8, aug. 1972, p. 1353–1357

Recuperarea după procedeul Giulini a ghipsului rezidual de la fabricarea acidului fosforic. La tratarea fosfatului brut cu acid sulfuric, în vederea fabricării acidului fosforic pe cale umedă, rezultă ca produs rezidual circa 5 t sulfat de calciu dehidrat la o tonă de fosfat. Intensificarea agriculturii prin folosire de îngrășăminte NPK, conduce deci la o creștere apreciabilă a cantităților de ghips rezultat la fabricarea de acid fosforic.
Ghipsurile reziduale conțin, în funcție de condițiile în care a fost condus procesul de fabricare a acidului fosforic, resturi de fosfați, compuși cu fluor, compuși cu sodiu și alte impurități, fie că sînt depozitate în halde, fie că sînt evacuate în ape de suprafață, ele ridică serioase probleme din cauza pericolului de poluare a apelor. Sînt prezentate cîteva date cu privire la cantitățile de ghips dehidrat anual în unele țări și prevăzute în 1980, cum și compoziția unor ghipsuri provenite din trei tipuri de fosfați bruți. În continuare se descrie procedeul Giulini pentru transformarea dehidratului în d-semihidrat formă în care ghipsul manifestă bune calități pentru construcții sau scopuri speciale. După acest procedeu funcționează din 1966 o instalație cu o capacitate de 60 t semihidrat/zi.

Förster, H. J. Chem. Ing. Tech. **44**, nr. 16, aug. 1972, p. 969–972.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Demineralizarea soluțiilor diluate de acid sulfuric prin procedeul de dializă. În vederea valorificării soluțiilor diluate de acid sulfuric deșeu, rezultate în cantități mari în uzinele chimice, metalurgice ș.a. s-au cercetat posibilitățile de concentrare ale acestor soluții — deșeu prin procedeul de dializă cu membrane schimbătoare de ioni. S-a stabilit un regim de lucru care permite concentrarea acidului, concomitent cu obținerea unei soluții reziduale diluate, care nu mai necesită o neutralizare specială înainte de evacuare. Se apreciază că procedeul propus va putea găsi aplicabilitate tehnică în viitor.

Gnuşin, N. P., Ignatenko, E. H. și Gumen, A. S., Ucr. Him. J., **38**, nr. 7, iul. 1972, p. 659–662.

Folosirea acidului clorhidric rezidual pentru obținerea clorului. S-a atudiat electroliza unei soluții de clorură de cupru în acid clorhidric (18% HCl, 20% $CuCl_2$). Se dă schema electrolizorului folosit și schema de principiu a instalației în care s-a efectuat electroliza.
S-a stabilit dependența randamentului anodic față de curent, în funcție de densitatea de curent (la diferite viteze de alimentare cu electrolit: 1,3—5,7 $l/dm^2.h$), de viteza de alimentare a electrolitului (la diferite densități ale curentului: 5—30 A/dm^2), precum și dependența randamentului anodic și catodic, de viteza de alimentare la o densitate de curent de 5 A/dm^2.
După electroliză, electrolitul epuizat s-a supus regenerării, studiiudu-se condițiile oxidării Cu^+ la Cu^{2+} cu aer. S-a stabilit că factorii importanți, care influențează viteza oxidării CuCl, sînt: temperatura electrolitului și debitul de aer, fiind optime temperaturi și debite mici.

Melnik, P. M., Morgart, R. M., Vatamaniuk, V. I. și Podlesniak, O. Z., Him. Prom., nr. 7, iul. 1972, p. 517–519.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Purificarea acidului fosforic brut obținut în procesul de descompunere a fosfaților cu acid azotic, cu obținerea concomitentă a fosfatului acid de calciu. S-au cercetat posibilitățile de îndepărtare a HNO_3 remanent în acidul fosforic obținut prin descompunerea fosfaților de Kola cu acid azotic de concentrația 56,5% HNO_3. Acidul fosforic, cu un conținut de circa 9% HNO_3, se tratează cu pulbere de fosfor roșu adăugat în cantități de 0,25 kg pentru fiecare kilogram de HNO_3 prezent în acid. Reacția se conduce la temperatura de 95°C. Fosforul reacționează cu ionii de calciu prezenți în soluție (circa 4% CaO), dînd fosfat acid de calciu, care se separă prin răcire și filtrare și se valorifică ca îngrășămînt. Acidul fosforic purificat, cu un conținut de 86% H_3PO_4, are o puritate satisfăcătoare pentru a fi utilizat în diferite scopuri tehnice.

Kadlas, P. și Vasolsobe, J., Chem. Prumysl., **22/47**, nr. 8, aug. 1972, p. 379–381.

Solubilitatea sulfatului de calciu în sistemul $CaSO_4—HNO_3—H_2SO_4—H_2O$ la 25 și 50°C. În procesul de fabricație a îngrășămintelor fosfatice, sulfatul de calciu precipită sub formă de ghips semihidrat sau anhidrit, etapa de precipitare avînd un rol deosebit de important pentru tehnologia procesului. Aceiași compuși se obțin și din amestecurile de acid fosforic și acid sulfuric, acid fosforic și acid azotic, acid fosforic, acid sulfuric și acid azotic. S-au cercetat experimental solubilitățile $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ (ghips) și $CaSO_4$ $1/2\ H_2O$ (semihidrat) într-un amestec de acid azotic și acid sulfuric (sistemul $CaSO_4—HNO_3—H_2SO_4—H_2O$) la temperaturile de 25 și 50°C. Concentrația acidului azotic în sistemul studiat a variat între 0 și 55% greutate, iar a acidului sulfuric — între 0 și 10% greutate. S-a stabilit că solubilitatea $CaSO_4$ scade proporțional cu creșterea concentrației de H_2SO_4 în sistem. S-au tratat izotermele de solubilitate pentru cele două temperaturi cercetate (25 și 50°C).

Berejmanov, B. A. și Krucenko, V. P., J. Neorg. Him., **17**, nr. 7, iul. 1972, p. 1996–2 000.

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea cumenului în fază lichidă în prezența catalizatorilor oxidici eterogeni. Rolul oxizilor metalici în procesul de oxidare în fază lichidă a cumenului se poate explica pe baza unui mecanism implicînd descompunerea homolitică și heterolitică a hidroperoxidului de cumen pe suprafața catalizatorului.
Reacția de oxidare s-a condus la 740 torr și 71,5°C în prezență de diverși oxizi metalici (MnO_2, Ni_2O_3, Co_2O_3, NiO, PbO_2, Fe_2O_3, FeO, Cr_2O_3 etc.), a căror influență asupra oxidării cumenului și descompunerii hidroperoxidului de

cumen în fază lichidă este descrisă. Se dau diagrama activității catalitice a oxizilor de metale din perioada IV (transformarea hidrogenului, formarea hidroperoxidului la oxidarea cumenului, descompunerea hidroperoxidului), curbele cinetice ale absorbției hidrogenului, formării hidroperoxidului, dimetilfenilcarbinolului și acetofenonei.
Pentru majoritatea oxizilor, suprafața catalizatorului participă în reacțiile de recombinare a radicalilor.
Pentru oxizii de zinc și bismut, inițierea procesului de oxidare nu este legată de descompunerea hidroperoxidului la legătura RO—OH.

Salukvadze, L. V., Norikov, I. D., Valendo, A. I. și Bliumberg, E. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Himi., nr. 7, iul. 1972, p. 1 533–1 538.

Disproporționarea etilbenzenilor sub influența clorurii de aluminiu. S-au studiat vitezele relative ale reacției de transalchilare a izomerilor etilsubstituiți ai benzenului. Cinetica reacției de transalchilare la toluen a fost studiată la 25°C în prezență de 0,175% greutate 1,1-difeniletan și 5% greutate clorură de aluminiu. Concentrația inițială a etilbenzenilor substituiți (etilbenzen, *p*- și *m*- dietilbenzen, 1,2,4- și 1,3,5- trietilbenzen, 1,2,4,5- și 1,2,3,5- tetraetilbenzen și pentaetilbenzen) a fost în toate cazurile de 0,538 mol/litru. Se prezintă compozițiile amestecurilor de reacție, iar în cazul cineticii transalchilarii di-, tri- și tetraetilbenzenilor, compoziția izomerică a dietilbenzenilor la diferiți timpi de reacție (0,25 min — 5 h).
S-a stabilit că viteza de transalchilare a benzenilor etilsubstituiți în prezența clorurii de aluminiu depinde de bazicitatea hidrocarburilor și de poziția relativă a substituienților.

Mamedov, A. A. și Pinsker, A. E. Neftehimiia, **12**, nr. 4, iul. – aug. 1972, p. 518–523.

Descompunerea termică a hidroperoxizilor *m*- și *p*-diizopropilbenzenilor. S-a studiat descompunerea termică (90—120°C) a mono-, di- și oxihidroperoxizilor *m*- și *p*-diizopropilbenzenilor, reacție care are loc cu formare de mono- și dicarbinoli ca produse principale.
În intervalul de temperatură 90—110°C, viteza de descompunere a hidroperoxizilor *m*- și *p*-diizopropilbenzenilor se reprezintă satisfăcător printr-o ecuație de ordinul unu; la 120°C, constanta vitezei de reacție crește cu creșterea gradului de descompunere. Viteza de descompunere a hidroperoxizilor în mediu de produse de oxidare este mai mare ca a hidroperoxizilor puri.
Energia aparentă de activare a descompunerii *m*- și *p*-oxiizopropilhidroxiperoxiizopropilbenzenilor este de 22,4—22,9 kcal/mol, a *m*- și *p*-di(hidroperoxiizopropil)benzenilor 24,0—24,7 kcal/mol, iar a *m*- și *p*-hidroperoxidiizopropilbenzenilor 25,8—26,2 kcal/mol.

Vorobieva, V. A. și Kostiuk, N. G., Neftehimiia, **12**, nr. 4 iul. — aug. 1972, p. 580–583.

Orto- alchilarea pirocatechinei. S-a studiat *o*-alchilarea selectivă cu olefine a pirocatechinei și a omologului său 4-metilat. Drept catalizator s-a utilizat sarea, de titan a pirocatechinei (obținută din pirocatechină și $TiCl_4$ în xilen, cu randament de 66%). Alchilarea s-a efectuat la temperatura de 100—150°C și presiunea 16 atm., obținîndu-se cu randamente ridicate (78—96%), derivați 3-mono- și 3,6-dialchilați (3,5- și 3,6-di *terț*- butilpirocatechină, 3-*terț*-butilpirocatechină, 3-*terț*-butil-5-metilpirocatechină, 3-*terț*-amilpirocatechină).
Cel mai ușor decurge alchilarea cu izobutenă.
La folosirea izoamilenei și stirenului, pe lîngă *o*-derivați mono- și di- substituiți se formează și cantități de produs 4-alchil-substituit (3-(1′-fenil)etilpirocatechina, 4-(1′-fenil)etilpirocatechină și 3,6-di-(1′-fenil)etilpirocatechină).
Structura produselor sintetizate a fost confirmată prin spectrele r.m.n./c.m.n.

Belostoțkaia, I. S., Komissarova, N. L., Djurian, E. V. și Erșov, V. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Him. nr. 7, iul. 1972, p. p. 1 594–1 596.

Mecanismul alchilării benzenului cu alcooli butilici în prezența acidului sulfuric. Alchilarea hidrocarburilor aromatice cu alcooli în prezența acidului sulfuric folosit drept catalizator este însoțită de izomerizări ale grupelor alchil pe seama unor transferuri intramoleculare, rapide, de hidrogen și alchil în ionii de carboniu formați. Pentru elucidarea mecanismului transformării radicalilor butil s-a efectuat alchilarea benzenului cu 1-butanol-1-^{14}C 2-butanol-3-^{14}C și 1-butena-1-^{14}C în prezență de H_2SO_4 (80 și 98%), la temperaturi cuprinse între 0 și 80°C.
În urma reacției benzenului cu 1-butanol-1-^{14}C s-au obținut 2-fenilbutan-2-^{14}C și 2-fenilbutan-1-^{14}C; gradul de transfer al sarcinii radioactive între primul și al doilea atom de carbon al grupării *sec*-butilice în 2-fenilbutan este de circa 6%. În cazul alchilării benzenului cu 2-butanol-3-^{14}C s-au obținut 2-fenilbutan-2-^{14}C și 2-fenilbutan-3-^{14}C, rezultatele analizei radiometrice ale acestora arătînd că transferul între atomii de carbon secundari ai grupării butilice a 2-fenilbutanului este de circa 40% și nu depinde de temperatură.
Se propune o schemă pentru reacția de alchilare.

Lipovici, V. G., Polubențeva, M. F., Duganova, V. V. și Pugalkina, G. N., J. Org. Him., **8**, nr. 7, iul. 1972, p. 1 458–1 462.

Hidrogenarea și hidrogenoliza clornitrobenzenilor pe catalizatori de paladiu. S-au cercetat procesele de hidrogenare și hidrogenoliză ale *o*, *m* și *p*- clornitrobenzenilor într-o soluție de hidroxid de sodiu în metanol, folosind catalizatori de paladiu. S-au studiat de asemenea reacțiile de hidrogenoliză a *o*, *m* și *p*-cloranilinelor, sistemele de reacții investigate fiind legate de tehnologiile industriale de hidrogenare selectivă a nitroderivaților aromatici și de cele de rafinare prin hidrogenare a clorbenzenilor substituiți. Au fost determinate experimental valorile constantelor cinetice și de adsorbție și s-a propus o nouă schemă de reacție, care descrie procesele cercetate.

Cerveny, L., Drahorad, R. și Ružička, Vl., Chem. Prumysl. **22/47**, nr. 8, aug. 1972, p. 384–388.

Cercetarea procesului de esterificare a D-sorbitei cu acizi grași superiori la presiune scăzută. Prin procesul de esterificare a D-sorbitei cu acizi grași superiori (lauric, palmitic, oleic, stearic) se obțin o serie de substanțe superficial active valoroase, cunoscute sub denumirile comerciale de „Span" și „Tween". S-a cercetat o nouă tehnologie de esterificare a D-sorbitei, bazată pe efectuarea procesului la presiuni scăzute, de ordinul a 80—90 mm Hg și la temperaturi de 180—185°C, folosind drept catalizator NaOH. Procesul se caracterizează prin randamente ridicate (peste 93%), iar produsele sintetizate au o culoare mai deschisă, comparativ cu a celor obținute la presiune atmosferică.

Perka, J. și Ropuszynski, S., Przem. Chem., **51**, nr. 7, iul. 1972, p. 450–452.

Solubilitatea acizilor carboxinitrilic și adipic în diverși dizolvanți. La oxidarea ciclohexanonei cu acid azotic la temperaturi pînă la 20°C, se formează ca produs principal de reacție acidul carboxinitrilic (6-nitro-6-hidroxiiminohexanic). În soluții apoase, în prezența acizilor tari, acest acid hidrolizează parțial la acid adipic. Substanței ei intervenind în obținerea acidului adipic de puritate ridicată i s-a studiat solubilitatea în diverși dizolvanți (alcool metilic, etilic, izopropilic, *n*-amilic, acetonă, acetonitril, adiponitril, clorbenzen, dioxan etc.).
Se dau solubilitățile în apă a celor doi acizi atît separat (la diferite temperaturi din domeniul 15—100°C), cît și în amestec (la 25°C), rezultatele obținute ducînd la elaborarea unei metode de separare cu obținerea de acid adipic practic pur. S-a stabilit de asemenea că nitrilii (acetonitril) sînt dizolvanți selectivi, acidul adipic fiind practic insolubil (0,45%) în ei, în timp ce solubilitatea acidului carboxinitrilic este destul de ridicată (35,6%).

Smolian, Z. S., Matveeva, G. N., Fukin, V. K., Korotaevskii, K. N., Ignatieva, A. P., Kornilina, A. N., Zvereva, L. S. și Fomin, A. S., Him. Prom., nr. 7, iul. 1972, p. 508–509.

Cristale lichide din clasa *p*-oligofenililor. Se descriu lucrările preparative destinate obținerii de substanțe care prezintă caracter de cristale lichide, și care au utilizări din ce în ce mai numeroase în diferite domenii. Substanțele prezentate sînt *p*-oligofenili ω-funcțional — substituiți, servind și ca material de ciclizare pentru paraciclofani. Sînt descrise: bifenili 4,4'-disubstituiți simetric (substituenți = 4,4'-diacil-, 4,4′-di-*n*-alchil-obținuți prin reducerea precedenților, 4,4'-di-*n*-alcoxi-, esteri ai 4,4'-dicarboxi-, 4,4'bis (carboximetil)-, di-*n*-alchilesteri-, 4,4-diesteri și dicarboxi cu

catenă lungă), 4,4′-di-*n*-alchildiciclohexani, 4-difenili 4,4′-disubstituiți asimetric (de ex. 4′-*n*-alchil -4-*n*- acil, 4′-*n*-alcoxi-4-*n*-acil), *p*-terfenili 4,4′ disubstituiți (substituenți = di-*n*-acil di-n-alchil, dicarboxi — și diesteri cu catene de diverse lungimi), *trans*-1,4-difenilciclohexani substituiți, *p*-quaterfenili 4,4‴-disubstituiți, etc. În total, se descrie obținerea și se caracterizează 40 serii de compuși; unii — de ex. derivații de difenil nu au caracter de cristale lichide.
Lucrarea are 52 referințe bibliografice.

Schubert, H., Dehne H., Ztschs. Chem. **12**, nr. 7, iulie 1972, p. 241–250.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Obținerea într-o singură treaptă a ciclohexanonei din fenol în sinteza caprolactamei. S-a studiat obținerea ciclohexanonei într-o singură treaptă prin hidrogenarea fenolului pe catalizator de paladiu diluat cu oxid de aluminiu, la 125—150°C, într-un reactor tubular.
S-a stabilit: dependența scăderii temperaturii în stratul de catalizator de coeficientul de transfer de căldură (U); modificarea temperaturii în stratul de catalizator și a compoziției amestecului de reacție în cazul folosirii unui catalizator nediluat la $U = 10$ kcal/cm² h. grad, precum și în cazul unui catalizator diluat cu inert la un $U = 20$ kcal/cm² · h · grad, modificarea conținutului de ciclohexanonă din produsul de reacție în lungul stratului de cataliză la diferite temperaturi de răcire în manta (120—170°C). Se arată modificarea în timp a conținutului de ciclohexanonă din produsul de reacție.
Pe o perioadă de 2000 ore, lucrînd cu o viteză volumară de 0,4—0,5 h^{-1} și la 125°C conținutul în ciclohexanonă a fost de circa 90%, la o conversie practic totală a fenolului; scăzînd viteza volumară la 0,35—0,4 h^{-1} și mărind temperatura la 150—160°C, s-a reușit să se obțină concentrații de 90% ciclohexanonă în 3000 h, după care activitatea catalizatorului începe să scadă, conținutul în fenol crescînd la 8—9%.

Liubarskii, G. D., Oparina, G. K., Kervalișvili, O. I. Snagovskii, I. S., Borisov, V. V., Streleț, M. M., Borisova, V. I., Gogoladze, G. T. și Ghelbstein, A. I., Him. Prom., nr. 7, iul. 1972, p. 491–493.

CHIMIE ANALITICĂ

Separarea uraniului (VI) din soluții cu ajutorul cheloniților. Se descrie un procedeu prin care este posibil de separat și de dozat pe o cale simplă, ionii de uranil legați împreună cu alți cationi bivalenți. Soluția apoasă, conținînd pe lîngă uranil și alt ion, este filtrată cu viteză lentă de curgere peste un chelonit preparat (IDE — Chelonit sau Wofatit — MC 50). Separarea uraniului are loc prin tratarea schimbătorului cu soluție de carbonat de sodiu, care îl trece într-un complex detașat de grupa de ancorare a rășinii și îl face eluabil. După o tratare intermediară, și al doilea ion poate fi eluat cu acid mineral. Dozarea cantitativă se face complexometric. Se indică separarea UO_2^{2+} de Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} și Mn^{2+} și se descriu reactivii, prepararea schimbătorului, complexarea, eluarea și dozarea.

Johnig, W., Z. Chem., **12**, nr. 7, iul. 1972, p. 271–272.

ECONOMIE

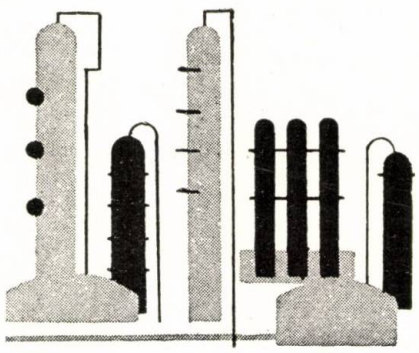
Calculul capacităților de producție ale liniilor tehnologice în unitățile din industria chimică. Scara și dezvoltarea producției din întreprinderile socialiste depind într-o mare măsură de utilizarea cît mai eficientă a capacităților existente. Pentru efectuarea unui calcul cît mai precis al capacităților de producție a unor linii tehnologice aflate în funcțiune trebuie să se determine factorii fundamentali, care influențează eficiența liniilor respective, în primul rînd randamentele și timpul efectiv de funcționare ale agregatelor componente. Se propune o metodă generală de calcul exemplificată pentru cazul producției de îngrășăminte fosfatice pe bază de apatită.

Nguyen Kim-Truy, Przem. Chem., **51**, nr. 7, iul. 1972, p. 432–435.

DIVERSE

Sinteza agentului de flotație E-1 A pe bază de clorhidrine ale polietilenglicolului. În scopul lărgirii gamei de agenți tensioactivi și înlocuirii oxidului de etilenă — scump și deficitar — s-a studiat o metodă de obținere a unui agent de flotație folosind ca materie primă un amestec de clorhidrine ale polietilenglicolului rezultate în sinteza etilenclorhidrinei din etilenă și acid clorhidric.
Se descrie modul de separare a amestecului de clorhidrine ale polietilenglicolului din produsul de reacție și se dă schema de principiu a instalației de obținere a lui E-1 A din clorhidrinele polietilenglicolului cu butirat de sodiu.
Agentul de flotație E-1 A posedă calități de flotație superioare în condițiile: conținut de clorhidrină a dietilenglicolului în amestecul de polietilenglicoli 20—25%; temperatură de reacție 100—110°C; timp de reacție 3—4 ore; raport molar butanol: hidroxid de sodiu: clorhidrine ale polietilenglicolului = 4 : 5 : 0,9.

Baranova, G. F., Grigoriev, F. P. și Gurvici, S. M. J. Prikl. Him., **45**, nr. 7, iul., 1972, p. 1 553–1 555.



E 1H46

LISTA ALFABETICĂ DE AUTORI

A

Alevra V. 11, 665
Alexandrescu V, 8, 467
Aloman A. 11, 678
Ambruș P. I. 1, 11
Anghel D. 2, 75
Anghelov Z. V. 9, 519
Apostolide A.-Pîrșcoveanu 4, 201
Atanasiu A. I. 3, 151; 8, 473

B

Baciu I. 9, 523
Badea L. 10, 617
Badev T. A. 9, 519
Bălcescu-Neață M. 3, 151; 7, 410; 8, 473
Băloiu L. M. 5, 269
Bărbulescu N. 1, 6; 2, 69; 3, 135; 8, 457; 9, 527
Bilegan C. 11, 660
Blakebrough N. 8, 498
Bodnărescu H. 5, 271
Bornaz C. 1, 6; 9, 527
Brașoveanu I. 4, 217; 5, 263; 10, 594
Breban D. 12, 749
Bucur V. 12, 741

C

Caraman Ana 7, 407
Călin A. I. 12, 741
Cătuneanu Rodica 9, 533
Ceaușescu Nicolae — Cuvîntare la conferința CNIT pe țară; 6, 325—329. Cuvîntare la Combinatul chimic-Făgăraș 6, 333—335
Chibu C. 3, 155
Chindriș Elena 8, 460
Ciobanu L. 4, 217
Ciobanu Th. 4, 201
Ciolan I. 9, 555
Clark R. Ioseph 2, 97
Cocheci V. 1, 32
Cociașu A. C. 6, 339; 11, 652; 12, 723
Cocu F. 9, 527
Constantinescu C. 4, 197
Constantinescu Cecilia 8, 495
Constantinescu Gh. I 10,596
Constantinescu I. 10, 596
Constantinescu Maria 7, 410
Cormoș L. 6, 347
Cornea A. 11, 673
Costache D. 4, 223
Curievici I. 7, 417
Cutcutache A. 5, 281

D

Daicoviciu C. 12, 735
Daneș F. 6, 362; 9, 539
Daneș S. 9, 539
Dardan M. 6, 351
David D. 3, 161
Dănescu Al. 1, 21; 7, 413
Dimian Al. 4, 229; 6, 369
Dimitrov I. D. 9, 519
Dinescu Aurelia 3, 137; 7, 400
Drimuș I. 4, 213
Dumitrescu Al. 6, 339; 11, 652

F

Filipescu L. 1, 25; 3, 145; 11, 668
Filotti T. 12, 741
Firoiu C. 2, 99; 10, 599
Florescu Mihail 1, 2; 9, 517; 10, 581; 11, 647
Fodor L. 2, 85
Franchy R. 12, 745

G

Galasiu I. 8, 477
Georgescu E. 12, 741
Ghejan I. 12, 741
Giuran V. 3, 179
Gothard A. Fr. 12, 749
Greff C. 1, 6; 9, 527
Grigoriu I. 7, 395
Gruia M. 8, 462

H

Heider A. S. 10, 629

I

Iatan R. 10, 611
Ibănescu I. 2, 114; 5, 289
Ienciu M. 8, 467
Iliescu V. D. 8, 491
Ionescu A. 6, 355
Ionescu M. 8, 462
Ionescu O. 2, 99
Ionescu T. 3, 145
Iovită C. 5, 263; 12, 745
Iovită V. 5, 263; 12, 745
Istodor V. 4, 240
Ivănescu M. 11, 681

J

Jalobeanu M. 1, 49
Jinescu I. Gheorghița 1, 41
Jinescu V. V. 7, 423
Juncu A. 9, 555

K

Kimmel E. 3, 179

L

Landauer O. 6, 362
Lazăr R. 3, 135
Liteanu C. 7, 404
Luca C. 6, 358
Ludoșan Eugenia 3, 175; 5, 308
Lupșa I. 11, 660
Lupu Angela 4, 213

M

Malanca C. 3, 155
Man Marinela 2, 73; 3, 144
Marc Maria 7, 404
Marcu A. 1, 53
Marcus D. 2, 93
Mareș Emilia 2, 81
Marinescu M. 1, 21; 7, 413
Mateiovici O. 9, 547
Mazăre T. 12, 741
Melichian I. 4, 217; 8, 462
Mercea Judith 1, 49
Mihail R. 4, 229
Moldovan I. 2, 73
Moraru M. 8, 457
Muja I. 12, 717
Muntean O. 6, 369
Munteanu Maria 2, 73
Musa Marcela 7, 407

N

Neață, Maria Bălescu 3, 151, 7, 410; 8, 473
Nedea C. 6, 358
Nicolae G. 2, 69
Nicolescu A. 8, 462
Nicolescu V. I. 10, 11, 665

O

Olteanu B. 12, 741
Oprea Fl. 1, 29; 8, 467
Othmer F. Donald 2, 97
Ozarchevici H. 2, 93

P

Panait N, 8, 467
Pany V. 5, 301
Pascu R. 11, 678
Pavel A. 3, 161; 11, 687
Părăușanu V. 6, 362
Pătrașcu Maximiliana 4, 235
Peretz D. 7, 417
Petrariu I. 1, 16
Petrescu A. D. 4, 246
Petrilă C. 3, 155
Pincas N. 4, 197
Pîrșcoveanu-Apostolide A. 4, 201
Popa A. 6, 347; 12, 745
Pop Carmen 3, 175
Pop Ecaterina 7, 407
Popescu Georgeta 2, 75
Popovici N. 4, 201
Pronovici A. 3, 161

R

Radu Minodora 2, 75; 9, 525
Rădulescu Nora 1, 11
Robu I. V. 2, 107
Rosenberg Sorela 5, 265

S

Sasu S. 4, 223
Săveanu Elena 3, 137; 7, 400
Sburlea Gh. 2, 107, 8, 484
Schwartz I. 8, 460
Segal A. 7, 417
Segărceanu T. 11, 673
Simiti I. 8, 460
Sîrbu S. 1, 53
Smigelschi Teodora 5, 304 9, 547
Soceanu Al. 11, 681
Stamberg J. 1, 16
Stan Gh. 5, 304
Strugaru Iulia 3, 137; 7, 400
Suciu G. C. 4, 235
Szabo A. 9, 550

Ș

Șerban O. 10, 589
Șerban S. 1, 53; 12, 745
Știrimin St. 12, 741

T

Taloi D. 1, 29
Tamas, Viorica Pelloni 1, 11
Tănăsescu T. 4, 240
Teodorescu Gr. 3, 137; 7, 400
Teodorescu St. 5, 271
Trattner Egon 3, 171
Teoharie M. 12,737
Tiliucă R. 12,737
Trofin Virgil — Cuvînt 6, 329—330
Tudose Z. R. 2, 114; 5, 289

U

Udrea I. 6, 351

V

Vanghelovici M. 11, 660
Vartolomei I. 4, 217; 10, 594
Vasilescu J. I. 7, 421
Vasiliu G. 9, 523
Vărzaru Emilia 12, 747
Vișan T. 10, 599
Vodă Gh. V. 4, 226; 5, 299; 6, 375; 8, 491
Vodnár I. 12, 731
Voin I. 6, 358

Z

Zugrăvescu I. 12,

Lista alfabetică de autori recenzați

Badea F. 5, 298
Bărbulescu E. 9, 538
Bărbulescu N. 9, 538
Boncu M. Constantin 6, 354
Braun T. 8, 461
Brieger G. 4, 216
Cadariu I. 7, 446
Calistru C. 12,740
Erdey Gruz T. 6, 383
Florescu M. 12,740
Floru L. 5, 287
Gheorghiu Constanța 4, 216
Gmelin 2, 92; 2, 122; 5, 300
Greff C. 9, 538
Gruz Erdey T. 6, 383
Iohan Francisca 4, 211
Julg A. 3, 160
Kyrs M. 8, 461
Leonte C. 12,740
Marcu Gh. 6, 354
Negoiu D. 12,748
Năsțuțiu T. 6, 368
Renert M. 4, 228; 5, 298
Sallinger M. Gh. 3, 144
Sanielevici H. 5, 287
Tamaș-Pelloni Viorica 4, 211
Tolgyessy J. 8, 461

INDEX ALFABETIC PE MATERII ŞI NOŢIUNI

A

ABS (acrilonitril-butadiena-stiren prin amoxidare) 7, 437—(2)
Absorbţie (cu refierbere şi recirculaţie) 2, 107
Acetilare 2,8-dihalogeno-dibenz-*p*-dioxini 9, 523
3-acetil-3,7-dihalogen-dibenz-*p*-dioxini (sinteză) 9, 524
Acetilena (îmbunătăţirea calităţii Borzeşti) 5, 288
Acid azotic diluat (comparaţie economică tehnologii) 4, 210
Acid fosforic (Industrie) 2, 126
Acid fosforic (concentrare prin distilarea azeotropică a apei cu xilen) 7, 404
Acid fosforic (concentrare) 7, 400
Acid L-glutamic (prepararea esterilor) 12, 735
Acid percloric (curbe de polarizare electroliţi cu) 2, 102
Acid sulfuric (progrese) 1, 60
Acizi graşi sintetici (solubilitatea nesaponifiabilului in) 2, 75
Acrilat de etil (condensare cu) 1, 7
Agent termic nou 7, 417
Agitare (efecte în sisteme biologice) 8, 498
Agricultura europeană (schimbări recente) 7, 444
Alchilare (pseudocumen cu olefine) 12, 717
N-alchil-cianoacrilaţi (în chirurgie) 9, 565(5)
Aldehide aromatice (condensare cu) 1, 6
Aldehida cinamică reacţie cu 1-morfolino-ciclopentena 8, 457
Alfa-aciloaminoacizi (comportare-derivaţi) 11, 660
Aliaje (depunere galvanică) 2, 99
Alilamina (condensare cu) 1, 7
1-alil-4-piperidona (condensare cu) 1, 6
Alumina (rezistenţa mecanică a suportului de) 8, 462
Alumine (studiul centrilor activi) 7, 407
Aluminosilicaţi (det. aciditate) 6, 347
Ameliorare mediu (acţiuni) 7, 432
Aminare derivaţi piridină 1, 11
Amine grase polietoxilate (pentru tensioactive) 4, 213
Aminoalcooli (reacţii cu Octahidroxantiliu) 2, 69
Aminoeteri (reacţii cu) 2, 69
Aminofenoli (reacţie cu octahidroxantiliu) 2, 69
Amoniac (dezvoltarea producţiei mondiale) 9, 571
Amoniac (eficienţa economică a instalaţiilor) 3, 182
Amoniac (sensibilitatea zonei de reacţie a reactorului) 3, 155
Amoniac (influenţa capacităţii asupra preţului de cost) 1, 59
Amoxidare obţinere ABS, 7, 437(2)
Analitica biochimică (Simpozion) 3, 150
Analize chimice (interpretarea statistico-matematică) 8, 491
Anilina (procedeu ieftin de fabricaţie) 4, 212
Anioniţi lichizi (extracţie acizi minerali cu) 9, 539
Antidăunători (doc.) 3, 194; 9, 579;
Antidăunători (denocivizarea echipamentului) 5, 308
Antipoluare (calcar calcinat ca agent) 9, 567
Apă (probleme în ind. chimică) 7, 391 (expoziţie gospodărire) 7, 393
Apa de mare (sursă de materii prime) 4, 253
Apa distilată (det. conductibilităţii) 5, 269
Aparat det. conductibilităţii apei 5, 269
Aparate de schimb de căldură spirioidale 5, 271
Apatită de kola (dezagregare azotică) 9, 533
APCO (Air Pollation Control Office SUA) studii 1, 61
Ape (coagularea) 1, 32
Ape reziduale, poluare (documentare) 1, 68; 5, 324; 7, 452; 8, 517; 9, 579;
Ape reziduale (tratare cu cenuşi zburătoare) 2, 97
Arco (procedeu de extracţie a izoprenului) 3, 185
Arfogen (nou sortiment hîrtie fotografică) 2, 80
Arfo-Tg. Mureş producţia de hîrtie fotografică, 2, 80
Argint (curbă de polarizare) 2, 102
2-acril-4-R-oxazoli (bromurare) 8, 460
Arlo-amine 4, 214
Astrazonblau 5 GL (la det. taliului) 8, 495
Aviopinetox (nou insecticid) 5, 288
Azotat de amoniu (incendiu pe un vas cu) 5, 301

B

Banerjee-Scott (modelul turbioanelor interne) 2, 120
Benson (relaţia modificată a lui) 9, 556
Benzonitriloxid (reacţia cu izoprensulfona) 3, 136
Biciclo (3.2.1) octani (reacţii) 8, 457
Bilanţuri de materiale (modelare matematică) 10, 617
Biologice (agitarea în sisteme) 8, 498
Biostimulator nou 6, 338
Bioxid de sulf (recuperare) 2, 125
Bioxid de titan (procedee) 9, 573
Bordeaux R (oxidare) 4, 223
Bromurarea 2 aril-4-R-oxazoli 8, 460
Butanol (purificare acid fosforic cu) 2, 73

C

Cadmiu (curbă de polarizare) 2, 102
Calcar calcinat (agent de antipoluare) 9, 567
Calculator numeric (calculul proprietăţilor fluidelor pe) 9, 555
Capacitate de producţie (mai buna folosire) 4, 197
Carboline (sinteza gama —) 9, 530
Carbonat-acetat cupro-amoniacal (compoziţia soluţiilor) 2, 86
Carbonat-formiat cupro-amoniacal (compoziţii soluţii) 2, 87
Cataliză (Congres internaţional) 1, 10
Cataliza oxid de fier-oxid de crom în conversia 12, 745
Catalizatori alumocromici 11, 665
Catalizatori de cupru (det. structurii) 6, 355
Catalizatori (pentru conversia CO) 4, 217; 5, 263
Catalizatori (pentru sinteza metanolului) 6, 340
Catalizatori (MoO_3—Fe_2O_3 (compoziţii) 9, 553
Catalizatori de reformare (reactivare) 12, 741
Catalizatori (simpozion Sinaia 1971) 1, 9; det. suprafaţă 1, 53
Catalizatori (reuniune experţi ONUDI pentru transfer tehnologii) 7, 394
Catalizatori (tehnologie nouă la CC Craiova) 8, 476
Catalizatori tip sită moleculară 12,
Cationiţi (descompunerea hidroperoxizilor pe) 12, 731
Cauciucuri stereospecifice (monomeri pentru) 3, 183
Cărbune activ pentru măşti (chimismul suprafeţei la) 9, 547
Călduri specifice a fluidelor (constante calcul) 9, 562
Centrale de forţă (chimia lor) recenzie 3, 144
Centrul Comun ONUDI (Reuniune experţi la Bucureşti, iunie (1972) 7, 394
Centru de perfecţionare a cadrelor din industria chimică 4, 212
Cenuşi zburătoare (utilizare la tratarea apelor) 2, 97
Cercetare valorificarea rezultatelor 1, 4
Cerneluri grafice (diversificarea producţiei) 3, 154
Cerneluri grafice noi la Policolor 2, 80
Chimie (rolul în societate) 4, 251
Chimia elementelor radioactive (recenzie) 6, 354
Chimia centralelor de forţă (recenzie) 3, 144
Chimia la al 6-lea Tîrg de mostre de bunuri de consum 9, 532
Chimie analitică (doc.) 1, 68; 3, 195; 4, 260; 5, 323; 6, 388; 7, 451; 8, 516; 9, 579; 10, 647; 11, 704; 12, 762
Chimie anorganică (documentare) 1, 66; 2, 130; 3, 191; 4, 257; 5, 321; 6, 385; 7, 449; 8, 515; 9, 576; 10, 646; 11, 704; 12, 762
Chimie cuantică (recenzie) 3, 160
Chimie fizică organică (Conferinţă) 1, 10
Chimie fizică (recenzie manual) 7, 446
Chimie fizică, cinetică şi cataliză (doc.) 1, 64; 2, 130; 3, 190; 4, 257; 5, 319; 6, 384; 7, 447; 8, 513; 9, 575; 10, 365; 11, 704; 12, 762
Chimie organică (recenzie mecanisme de reacţie în) 5, 298
Chimie organică (documentare) 1, 67; 3, 192; 4, 258; 5, 322; 6, 386; 7, 450; 8, 516; 9, 577; 10, 646; 11, 704; 12, 712
Chirurgie (sudura ţesuturilor cu alchil-ciano-acrilaţi) 9, 565(5)
Carbetoxietil-alilamina (ciclizare) 1,8
Cianuri (poluare cu) 9, 565
Ciclizare (Dieckmann-McElvain, 1, 8
Cicloadiţii dipolare 3, 135
Cicloane (calcul şi utilizare) 4, 240
Cincinalul înainte de termen 7, 389; 12, 712
Cîmp de concentraţie (transfer izotopic la interfaţă) 1, 49
Cloroplatinat de amoniu (analiză) 2, 95
Clorurare parafine (procedeu continuu) 7, 437(5)
Coagulare (tratare ape) 1, 32
Colagen (structură) 2, 82
Colocviul C.E.E. cu problemele mediului 7, 430

Coloranţi (documentare) 4, 259; 5, 323
Coloranţi reactivi (capacitate de difuziune) 5, 265
Combinatul chimic Craiova (dezvoltare) 3, 154
Combinatul chimic Craiova (noua fabrică de îngrăşăminte complexe) 5, 288
Combinatul chimic Craiova (tehnologie nouă catalizatori) 8, 476
Combinatul chimic Făgăraş (50 de ani de la înfiinţare) 6, 331
Combinatul chimic Făgăraş (mitingul oamenilor muncii) 6, 333 (Sesiune comunicări) 6, 337
Combinatul chimic P. Neamţ instalaţia azot IV — 2, 79
Combinatul chimic din Polawy 1, 1
Combinatul chimic din oraşul Victoria (dezvoltare) 5, 288
Combinatul de îngrăşăminte Arad (profilul) 5, 288
Combinatul petrochimic-Piteşti (dezvoltare 28 secţii) 3, 154
Complecşi dipiridinici (solubilitate) 7, 400
Complecşi metalpiridinici (studiu) 3, 137; 7, 400
Compuşi cuaternari de amoniu (degradare Hofman) 1, 16
Compuşi organici (recenzie reacţii) 9, 538
Concepţia şi cercetarea (în sprijinul producţiei) 2, 79
Conductivitate termică (constante de calcul) 9, 562
Conferinţa naţională a partidului, importanţa pentru industria chimică 8, 453—456
Conferinţa pe ţară a inginerilor şi tehnicienilor 6, 324—330
Conversia CO (catalizatori pentru) 4, 217; 5, 263; 10
Cristalite (influenţa dimensiunii lor în cataliză) 5, 263
Criterii de similitudine (modelarea reactoarelor chimice) 4, 230
Criterii statistice (aplicare în chimie) 6, 375
Cromatografia în strat subţire (recenzie) 4, 211
Cuadropol (scindare de) 9, 552
Cupro-amoniacale (spălare CO cu soluţii de) 2, 85
Cupru (curbe de polarizare) 2, 102
Curgerea cu valuri 2, 117
Curgerea turbulentă 2, 120

D

Degradare Hoffman (compuşi cuaternari de amoniu) 1, 16
Dehidrodezalchilare (etilbenzen) 11, 665
Densitatea curentului de saturaţie (în flăcări) 7, 413
Densitate lichide (constante de calcul) 9, 560
Depoluare ape (cu cenuşi zburătoare) 2, 97
Detergenţi medaliaţi 2, 80
Detergenţi (sortimente noi la fabrica Timişoara) 8, 476
Deval Lux (detergent medaliat) 2, 80
Dezantimoniere plumb 1, 29
Diagrame tensiune — *p*H 6, 358
Diamino-dimetil-dipiridil 1, 12
Difuziune ioni (în schimbători de ioni) 6, 362
2,7-dihalogeno-dibenz-*p*-dioxini (acetilare) 9, 523
Dihidroperoxid de *p*-diizopropil-benzen (descompunere) 12, 731
Diluţie izotopică (recenzie analiză prin) 8, 461
4,4-dimetil-1,3-metadioxan (descompunere la izopren) 9, 568
Dinoramox (diamine grase) 4, 214
6 6′-dipicolilamina 1, 12
Dipiridinditiocianaţi (metalici) 7, 400
Disproporţionare catalitică olefine 10, 589
Diverse (documentare) 1, 68; 2, 132; 3, 195; 4, 260; 5, 324; 6, 388; 7, 452; 8, 517; 11, 704; 12, 765
DMD (4,4 dimetildioxan-1,3) pentru izopren 3, 185; 9, 568

E

EB (trietilborat) 9, 519
Echilibre lichid-vapori (pe baza mărimilor de exces) 12, 749
Echilibru tautomer (metode de studiu) 7, 421
Echipament de protecţie (denocivizare) 5, 308
Echiselectivitate (curbe de reţinerea acizilor minerali) 9, 545
Economice (doc.) 1, 68; 2, 132; 9, 579
Eficol (pirolidoncarboxilat de calciu) 8, 506
Elaborare şi fabricare catalizatori (Simpozion Sinaia) 1971; 1, 9
Electrod (cinetica proceselor de, recenzie) 6, 383
Electroliza sărurilor topite (randament de curent la) 8, 477
Electrozi de grafit (în oxidoreducere) 8, 473
Elemente tubulare (din oţeluri înalt aliate) 3, 168
Enzime (tehnologie) 7, 437(1)
Epurare biologică ape (la UFS Săvineşti) 2, 80
Esteri ai acidului L-glutamic 12, 735
Ethomeen (amine grase) 4, 214
Etilbenzen (dehidrodezalchilare) 11, 665
Etoxilare (instalaţie de) 4, 215
Export de produse chimice 6, 338
Expoziţia internaţională de echipament industrial pentru petrol-chimie 5, 261
Expoziţia internaţională de gospodărire a apelor — Suedia, 7, 393
Expoziţie internaţională de biochimie IEB-73
Expoziţie internaţională de la Milano 7, 406
Extracţie acizi minerali cu anioniţi lichizi 9, 539

F

Fabrica de antibiotice—Iaşi (dezvoltare) 3, 154
Fabrica chimică—Rîşnov (dezvoltare)
Fabrica de detergenţi din Timişoara (detergenţi medaliaţi) 2, 80
Fabrica de detergenţi Timişoara (sortimente noi de detergenţi 8, 476
Faryon (metoda) 9, 520
4-Fenilbiciclo-(3,2,1) octan-2-one 8,459
Fier (recenzia monografiei Gmelin-Durrer) 2, 122
Fibre poliesterice (materii prime pentru) 3, 186
Filme subţiri (transfer de masă) 5, 289
Filme subţiri (procese de transfer în) 2, 114
Fire şi fibre chimice 1, 3
Fitofarmaceutice (doc.) 1, 68
Fizica solidului (utilizarea spectroscopiei Mössbauer) 9, 551
Fluaj (combaterea ruperilor în reactoare) 7, 420
Fluide (calculul proprietăţilor fizice) 9, 555
Fluide (constante de calcul călduri specifice) 9, 562
Fluide nenewtoniene (conceptul de presiune la) 7, 423
Fluor (recuperare şi valorificare) 2, 124
Fluxuri termice (într-o instalaţie petrochimică) 5, 282
Fosfatare la rece oţeluri aliate 10, 599
Fosfat monopotasic (prin proc. Solvay) 1, 25
Fosfor (Industria) 2, 126
Fungicide (utilizări în industrie) 12, 737

G

Galvanică (depunere aliaje) 2, 99
Gama-carboline (sinteză) 9, 530
Gamaglobuline din sînge placentar 4, 212
Gaz metan (ca sursă de proteine) 8, 506
Gelatina structură şi proprietăţi 2, 81
Germaniu (monocristale de) 11, 678
Girifalco (relaţia lui) 9, 557
Granaţi (obţinerea particule fine) 12, 747
Grupul industrial de petrochimie Borzeşti, tetracloretan 2, 80; clorură de Al 2, 80; inst. tetracloretan 8, 476
Grupul industrial de petrochimie—Ploieşti (dezvoltare) 5, 288
Grupul industrial de chimie Rm. Vîlcea (cercetare uzinală activă) 4, 212; dezvoltare 2, 79

H

Halar (copolimer etilenă-trifluorcloretilenă) 7, 438
Heterociclici (Simpozion chimia compuşilor) 3, 178
Hexanol terţiar (sinteză din propilenă) 7, 441
Hidrocarburi (ca sursă de proteine) 6, 380
Hidrocarburi gazoase (zona de reacţie la flăcări) 1, 21
Hidrodinamica filmelor de lichid 2, 114
Hidroperoxizi organici (descompunere pe cationiţi) 12, 731
Hidroxid de Al (modificarea texturii) 6, 351
Hidroxizi tetraalchilamoniu 1, 19
Histogramă (titrare tetrafenilborat) 4, 227
Hungaroplast (Expoziţie internaţională) 3, 178

I

IEB-73 (expoziţie internaţională de biochimie) 7, 412
Imperial chemical Industries (procedeu de sinteză metanol) 6, 341
Incinte de protecţie 10, 629
Indiu (extracţie) 11,673
Industria chimică (dezvoltare) 7, 442
Industria chimică (rolul în societate) 4, 251
Industria chimică (Statistica matematică în) 10, 581: 11,645
Industria chimică (realizări şi sarcini) 1, 2

Industria chimică în R.D.G. 8, 507
Industria chimică R.S.R. (dotare cu tehnica de calcul) 7, 395
Inginerie chimică (documentare) 1, 65; 2, 130; 3, 191; 4, 257; 5, 321; 6, 384; 7, 449; 8, 514; 9, 576; 10, 645 11, 704; 12, 762
Industrie anorganică (documentare) 1, 67; 2, 131; 3, 192; 4, 258; 5, 321; 6, 386; 7, 449; 8, 516; 9, 577,; 10, 646 11, 12,
Industria organică (documentare) 2, 131; 3, 193; 4, 259; 5, 323; 6, 387; 7, 450; 8, 516; 9, 578; 10, 646 11, 704; 12, 762
Industrii organice de sinteză (materii prime pentru) 9, 570
Instalații de frig pentru ind. chimică 3, 150
Institutul dr. I. Cantacuzino (fabricarea gamaglobulinei) 4, 212
Intermediari aromatici și coloranți (recenzie sinteză) 5, 287
Invenții românești medaliate la Viena 3, 154
Ioduri de piridiniu (sinteza) 9, 525
Ion feros (oxidarea pe anozi de grafit) 3, 150
Ioni (separare prin difuziune) 6, 362
Ionosil (la UPSOM) 6, 338
Istoria chimiei românești (după N. Iorga) 4, 246
Istoria petrolului românesc (recenzie) 6, 354
Iterare (în analiza reactoarelor chimice) 2, 109
Izobutena în fabricarea izoprenului 11,652
Izobutilena (din fracțiuni C_4 și C_5) 9, 568
Izopren (prin desc. termică a DMD-ului) 3, 185; 9, 568
Izopren din izobutena 11,652
Izopren (obținere din olefine inferioare) 12,723
Izoprensulfona (reacția cu benzonitriloxid) 3, 136

Î

Îngrășăminte chimice (documentare) 1, 67; 3, 192; 4, 258; 7, 449; 9, 577; 11, 704; 12, 764
Îngrășăminte chimice realizări 1, 2
Îngrășăminte complexe (analiza economică) 4, 201
Îngrășăminte complexe la C. C. Craiova 5, 288
Îngrășăminte cu azot în țările socialiste 8, 510
Îngrășăminte și pesticide. Dezvoltare în țările în curs de dezvoltare (reuniune ONUDI) 9, 526
Îngrășăminte cu sulf 10,
Învățăminte ale conferinței cadrelor din industrie și construcții 3, 133

K

Kapița (model al secțiunii în film cu valuri) 2, 118
Katarol (alchilamine) 4, 214

L

Lacuri și vopsele 2, 132; 3, 195; 5, 323; 6, 388
Leipzig tîrgul de primăvară 1972 1, 15
LEPS (spectrofotometria de energie joasă) 8, 504(4)
Lord (aplicații în chimie ale testului) 5, 299
Lucrările conferinței pe țară a inginerilor și tehnicienilor 6, 324—330
Lurgi (procedeu de fabricare metanol) 6, 343

M

MAC 72 expoziție internațională Milano 7, 406
Magneziu (din ape de mare) 4, 253
Malation (denocivizare) 5, 309
Materiale plastice realizări 1, 3
Materiale plastice termorezistente (sinteza heterociclilor pentru) 9, 580
Medicamente (6 noi secții la UMB) 4, 212
Medicamente (consum în Austria) 9, 564(1)
Medicamente (doc.) 3, 194; 7, 451; 9, 578; 10, 646
Mercur (reținere cu rășini) 7, 437
Mercur (poluare cu vapori de) 9, 565(4)
Modelarea (în regim staționar și în regim tranzitoriu) 9, 565
Modelare matematică (bilanțuri de materiale) 10, 617
Model matematic (la sinteza NH_3) 3, 155
Modele similare (modelarea reactoarelor chimice) 4, 229
Modulator Döppler (în spectrometria Mössbauer) 9, 551
Monde Selection (premieri de detergenți românești) 2, 80
Monomeri (pentru cauciucuri stereospecifice) 3, 183
1-Morfolino-ciclopentena (reacția cu aldehida cinamică) 8, 457
Mössbauer (schema bloc spectrometru) 9, 550
Metal-piridinici (complecși) 7, 400
Metale neferoase și rare (documentare) 1, 66; 2, 131; 3, 191; 4, 258; 5, 321; 6, 386
Metanol (fabricare la presiune joasă) 6, 339
Meteoriți (abundența elementelor în) 3, 160
Metiloleat (studiul oxidării) 9, 519

N

Navier-Stokes (ecuația curgerii în valuri) 2, 117
Nefelinic (leșierea sinterului) 8, 467
Nesaponificabil (solubilizare în săpunuri) 2, 75
Nichel (curba de polarizare) 2, 102
Nichel dipiridil-benzonitril (la polimerizări) 7, 438(8)
Nichel (zone de pasivizare) 6, 361
Nitriloxizi aromatici 3, 135
Nitroaniline (reacții cu) 2, 69
Noramox (amine grase) 4, 214
N-r (procedeul nitric—răcire la îngrășăminte) 4, 202
N—S (procedeul nitric-sulfuric la îngrășăminte) 4, 202

O

Octahidroxantiliu (săruri de) 2, 69
Olefine (alchilarea pseudocumenului) 12, 717
Olefine (disproporționare catalitică) 10, 589
Olefine inferioare (obținere izopren din) 12, 723
Oligohidantoine (pentru materiale plastice termorezistente) 9, 580
ONUDI (reuniune pentru dezvoltarea ind. de îngrășăminte și pesticide) 9, 526
ONUDI (reuniune experți pentru tehnologii catalizatori) 7, 394
Organizare, economie (documentare) 7, 452
Osmoză inversă 7, 437(3)
Oțeluri aliate (fosfatare la rece) 10, 599
Oțeluri (corespondența mărcilor de) 11, 687
Oțeluri refractare (în instalații de piroliză) 3, 461
Oțeluri turnate anticorozive 3, 164
Oxid de carbon (tuburi detectoare de) 3, 175; (cataliză conversie) 10, 594
Oxid de carbon (spălare cu soluții cupro-amoniacale) 2, 85
Oxid de fier-oxid de crom (catalizator în conversia CO la CO_2) 12, 745
Oxidarea parțială (comparație cu reformarea) 5, 311
Oxigen (influența *p*H-ului asupra degajării pe grafit) 7, 410
Oxizi olefine (prin electroliză) 7, 440

P

Parachor (variația cu temperatura) 7, 421
Paration (denocivizare) 5, 310
Paradiizopropilbenzen (descompunerea dihidroperoxidului) 12,731
PB (tri-N-propilborat) 9, 519
PEM (propulsie electromoleculară) 6, 378
Perclorat de octahidroxantiliu 2,69
Perega (amido-amină) 4, 214
Perlan alb și Perlan 15 medaliat 2, 80
Perovskit (obținere particule fine) 12, 747
Pesticide și îngrășăminte (Reuniune ONUDI pentru dezvoltare) 9, 526
Petrochimie (programare dinamică într-o instalație) 5, 281
Petrochimie (doc.) 1, 67; 3, 194; 6, 387
Piracetam (medicament nou) 8, 505 (4)
Piridină (reacții de aminare derivate de) 1, 11
Piridină (extracție cu solvenți) 7, 437(4)
Piroliză (oțeluri refractare în instalații de) 1, 161
Planul schemei tehnologice (proiectarea ISPM) 3, 171
Platina (solubilizare și separare) 2, 93
Plumb (curbă de polarizare) 2, 102
Plumb (recenzie Gmelin) 5, 300
Plumb (dezantimoniere) 1, 29
Plumb brut (extracție In și Sn) 11, 673
Policolor (diversificarea producției) 3, 154
Polinix (cerneluri la Policolor) 2, 80
Polipiromelimidele (pentru materiale plastice termorezistente) 9, 580
Poluanți atmosferici (simpozion cu metode de analiză) 3, 178
Poluarea atmosferei (în industria chimică) 9, 569
Poluare cu cianuri 9, 565(3)
Polyrads (alchilamine) 4, 214
Portalski (modelul lui pentru film cu valuri) 2, 118

Poznan — Polonia (Tîrgul internaţional de la) 6, 346
Prelucrare automată a datelor (dotarea cu mijloace) 7, 395
Premiul Nobel de chimie 1971, 3, 178
Priminox (amine grase) 4, 214
Procesul anodic de degajare a oxigenului 7, 410
Procese chimice (criterii de similitudine) 4, 229
Procese cu caracter aleatoriu (incinte de protecţie pentru) 10,
Produse anorganice (realizări) 1, 2
Produse petrochimice (realizări) 1, 3
Prognoză 11, 647
Programe (pentru transformarea datelor exp. izobare în constante) 9, 558
Programare dinamică (în inst. petrochimice) 5, 281
Proiectare (activitate în R.P.U.) 2, 123
PRAP (procedee de reciclare parţială a aerului) 1, 61
Proteina (din gaz metan via metanol) 8, 506
Proteine (din hidrocarburi) 6, 380
Pseudocumen (alchilare cu olefine) 12, 717

R

Radiometrice (metode de analiză) 6, 368
Randament de curent (electroliza sărurilor topite) 8, 477
R. D. Germană (industria chimică în) 8, 507
Reactoare de conversie (combaterea ruperilor prin fluaj) 7, 420
Realizări în 1971 (industria chimică) 1, 2
Reformare cu vapori (comparaţie cu oxidarea parţială) 5, 311
Refrachor (variaţia cu temperatura) 7, 421
Reglarea automată a neutralizatorului la azotat de amoniu (invenţie medaliată) 3, 154
Reynolds (numărul lui şi variaţia coeficientului de transfer) 2, 121
Reziduuri radioactive (depozitare) 8, 503(2)
Rezoluţia conferinţei pe ţară a inginerilor şi tehnicienilor 7, 433
R. P. Ungară (activitate de proiectare în) 2, 123

S

Sarcini pe 1972 (Industria chimică) 1, 2
Schimbătoare de căldură spiroidale 5, 272
Scindare de Cuadrupol şi Zeeman 9, 551
S-F (procedeul sulfuric-fosforic la îngrăşăminte) 4, 202
Silens-Coandă (aplicarea în industria chimică) 5, 288
Simulare numerică (coloane de fracţionare) 11, 681
Sinter nefelinic (leşiere) 8, 467
Sinteza anorganică (recenzie) 4, 216
Sinteză fină şi mic tonaj (industria chimică R.S.R.) 2, 79
Sistemul cuaternar $2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$; 3, 145
Sistemul cuaternar $K^+ - (C_2H_5)_3N^+ - NO_3^- - Cl^- - H_2O$; 11, 668
Site din ţesătură (trecere prin) 10, 621
Solvay (fosfat monopotasic prin procedeul modificat) 1, 25
Sorbenţi (destinaţi disp. respiratorii) 5, 304
Spectre silico-aluminei UOP 7, 409
Spectrofotometrie (det. taliului) 8, 495
Spectrometria Mössbauer (studiu catalizatori) 9, 550
Spectroscopie electronică (aplicaţii) 6, 377
Standardizare (curs de ridicarea calificării) 5, 268; 11, 691
Staniu (curbe de polarizare) 2, 102
Staniu (extracţie) 11, 673
Staniu (recenzie monografie Gmelin) 2, 92
Statistică (metodologie în chimie) 4, 226
Statistica matematică (în analiza dezvoltării ind. chimice) 10, 617
Statistico-matematică (în analize chimice) 8, 491
Stew (procedeul de extragere stiren) 8, 504(5)
STPP (tripolifosfat de sodiu) 2, 73
Stratul fîntînă (caracteristici hidrodinamice) 4, 235
Strat fluidizat (condiţii proces în) 1, 41 (vibrat) 1, 43
Substanţe pure şi semiconductoare (documentare) 1, 67; 2, 131; 3, 192; 5, 322; 6, 385; 7, 450; 8, 156; 9, 577; 10, 646
Substanţe fitofarmaceutice (documentare) 1, 68
Substanţe tensioactive (pe bază de amine grase) 4, 213
Succese ale chimiştilor în cinstea aniversării republicii 8, 456
Sulfone nesaturate ciclice (cicloadiţia lor) 3, 135
Suspensii gaz-solid (transfer de căldură în) 7, 419
Sutherland (relaţia lui) 9, 557

T

Tableta (Comprimate cu desfacere rapidă) 8, 476
Tafel (pante pentru soluţii feroase) 3, 153
Taliu (det. spectrofotometrică) 8, 495
Tantal (placare oţel cu) 9, 566
Tehnologii noi (în ind. chimică europeană) 7, 440
Tehnologie organică (documentare) 4, 259
Teoria recirculaţiei (în modelare matematică) 10,
Terapia (51 ani de existenţă) 2, 96
Termodinamica dezantimonierii plumbului 1, 29
Termoindicatori (utilizări) 3, 179
Testul Lord (aplicaţii în chimie) 5, 299
Tetracloretan (nouă inst. la Borzeşti) 2, 80
Tetracloretan (la C. C. Borzeşti) 8, 476
Tetrahidro-pirido-indol (sinteza) 9, 527
Tetrapiridinditiocianaţi 3, 137
Tîrg de mostre de bunuri de consum (chimia la cel de al 6-lea) 9, 532; Internaţional1972 12,714
Tîrgul de toamnă de la Leipzig 1972; 8, 502
Transfer de masă (de la o picătură) 6, 369
Transfer de masă (în filme subţiri) 5, 289
Transfer izotopic (interfaţa lichid-vapori) 1, 49
Tripolifosfat de sodiu 2, 73
Tri-N-propilborat (oxidare metiloleat în prezenţă) 9, 519
TROP (procedeu de reciclare totală cu oxigen) 1, 61
Tuburi detectoare (de CO în atmosferă) 3, 175
Tuburi purificatoare (de gaze toxice) 3, 176

Ţ

Ţările socialiste (industria îngrăşămintelor cu azot în) 8, 510

U

UMB Uzina de medicamente Bucureşti (6 noi secţii) 4, 212
UPSOM (noi produse) 6, 338
Uraniu (monoxid de uraniu) 7, 438(11)
U.R.S.S. Industria constructoare de utilaje şi instalaţii chimice 2, 123
Uscător vertical cu cuvă demontabilă (invenţie medaliată) 3, 154
Utilaje şi instalaţii chimice în URSS 2, 123
Utilaj chimic (calcul şi construcţie) recenzie 4, 228; 5, 298
Uzina chimică-Borzeşti (îmbunătăţirea calităţii acetilenei) 5, 288
Uzina de fibre sintetice Săvineşti (epurare biologică) 2, 80
Uzina de produse sodice Ocna Mureş (dezvoltare) 3, 154
Uzina Policolor-Bucureşti (noi cerneluri grafice) 2, 80
Uzinele Carl Zeiss 125 ani activitate 2, 72

V

Vaporizarea (în condiţii adiabate şi neadiabate) 8, 484
Viscozitate gaze (constante de calcul) 9, 561
Viscozitate lichide (constante de calcul) 9, 561

X

Xilen (distilarea azeotropică a apei din acid fosforic) 7, 400

Z

Zeeman (scindare) 9, 553
Zeiss-Jena (125 ani de activitate a uzinelor) 2, 72
Zona de reacţie (sinteza NH_3) 3, 157
Zone de pasivizare (nichel) 6, 361
Zone-problemă (mediu) 7, 430

Titlul lucrărilor recenzate

Aspecte noi în sinteza organică 4, 216
A laboratory manual for modern organic Chemistry 4, 216
Calculul şi construcţia utilajului chimic vol. I, 4, 228
Calculul şi construcţia utilajului chimic vol. II, 5, 298
Chimia elementelor radioactive 6, 354
Chimie cuantică (A. Julg) 3, 160
Chimie fizică vol. II, 7, 446
Colocviul C.E.E. cu privire la problemele mediului 7, 430
Contribuţii la istoria petrolului românesc, 6, 354

Cromatografia în strat subțire 4, 211
Gmelin-Durrer Metallurgie des Eisens Band 3; 2, 122
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Zinn, Teil A. 2, 92
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Blei, Teil B, 5, 300
Handbook of elemental Abundances in Meteorites 3, 140
Industria chimică și petrochimică din România 12,740
Isotope dilution analysis 8, 461
Kinetics of electrode processes 6, 383
Kraftwerkschemie 3, 144
Mecanisme de reacție în chimia organică 5, 298
Metode radiometrice de analiză 6,368
Reacții ale compușilor organici 9, 538
Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților 5,287
Tehnologia substanțelor anorganice 12,740
Tratat de chimie anorganică, I. Chimie generală 12,748
Tratat de chimie anorganică. II. Nemetale 12,748

EXPOZIȚIA INVENTATORILOR DE LA IPROCHIM

Invenții cu o eficiență anuală de 300 milioane lei

În cursul lunii octombrie a.c. a fost organizată o expoziție care reflectă activitatea creatoare a colectivului Institutului de proiectări pentru industria chimică organică de bază și petrochimică IPROCHIM. Cele 28 de exponate reprezintă tot atîtea invenții, tehnologii noi, construcții de utilaje și produse noi cu calități superioare. Prin aplicarea în producție a 20 dintre aceste invenții s-a obținut o eficiență economică anuală de peste 300 mil. lei. Patru dintre ele au obținut la saloanele internaționale ale invențiilor de la Bruxelles și Viena diplome și medalii de aur și argint. Multe au fost brevetate în peste 40 de țări.

Printre tehnologiile noi, expuse, remarcăm în primul rînd „Procedeu și instalație pentru obținerea stirenului de înaltă puritate", precum și „Instalație de superperfecționare pentru separarea stirenului de etilbenzen în prezența xilenilor", realizate de IPROCHIM în colaborare cu Institutul de cercetări PETROCHIM. Aplicate în producție au o eficiență anuală de 124 mil. lei și respectiv 12 mil. lei. Datorită acestei invenții s-a asigurat obținerea, pentru prima dată în țară a stirenului, utilizat ca materie primă în fabricarea polistirenului la Borzești.

Invenția „Procedeu și instalație de purificare a acetonei" a obținut medalia de aur la Tîrgul de la Viena 1972 Aplicat industrial, procedeul aduce 1 180 000 lei economii pe an.

Reținem, de asemenea, atenția invențiile: „Procedeu de alchilare a benzenului cu olefine inferioare diluate" premiat cu medalia de aur la al XX-lea Salon internațional al inventatorilor de la Bruxelles, ca și „Procedeu și instalație pentru purificarea anilinei brute", cu o eficiență economică de peste 37 mil. lei.

Dintre produsele noi prezentate în expoziție se remarcă: „Compoziția insectofungicidă" de o mare utilitate în combaterea dăunătorilor culturilor; „Pinetoxul" — utilizat pentru combaterea dăunătorilor pomilor în floare care nu este toxic pentru albine și pentru om. Ambele produse se obțin la Uzina chimică — Borzești.

În expoziție au fost prezente și machetele sau schemele unor utilaje noi, realizate de proiectanții de la IPROCHIM. Dintre acestea remarcăm: „Reactorul de clorurare fotochimică, pentru fabricarea pinetoxului"; „Generatorul de acetilenă din carbid" cu o eficiență economică de 2 500 000 lei.

Expoziția a constituit un îndemn pentru specialiști pentru a realiza noi și valoroase asemenea lucrări, care contribuie la dezvoltarea industriei noastre chimice, la creșterea prestigiului ei peste hotare.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere: Calea Plevnei nr. 139, cont 640.301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Index 4 4304

Sitele moleculare ZEOSORB®

- pentru uscarea maximă a gazelor și lichidelor
- pentru epurarea selectivă a gazelor și lichidelor
- pentru separarea CO în faza gazoasă și lichidă
- pentru procese catalitice
- pentru indicarea gradului de umiditate

Sitele moleculare prezintă capacitate superioară și în cazul unor presiuni parțiale minime.

Tipul de site ZEOSORB Y a fost premiat la tîrgul de la Leipzig, cu medalia de aur

La cerere punem la dispoziție prospecte

Informații cu privire la export se pot obține prin:

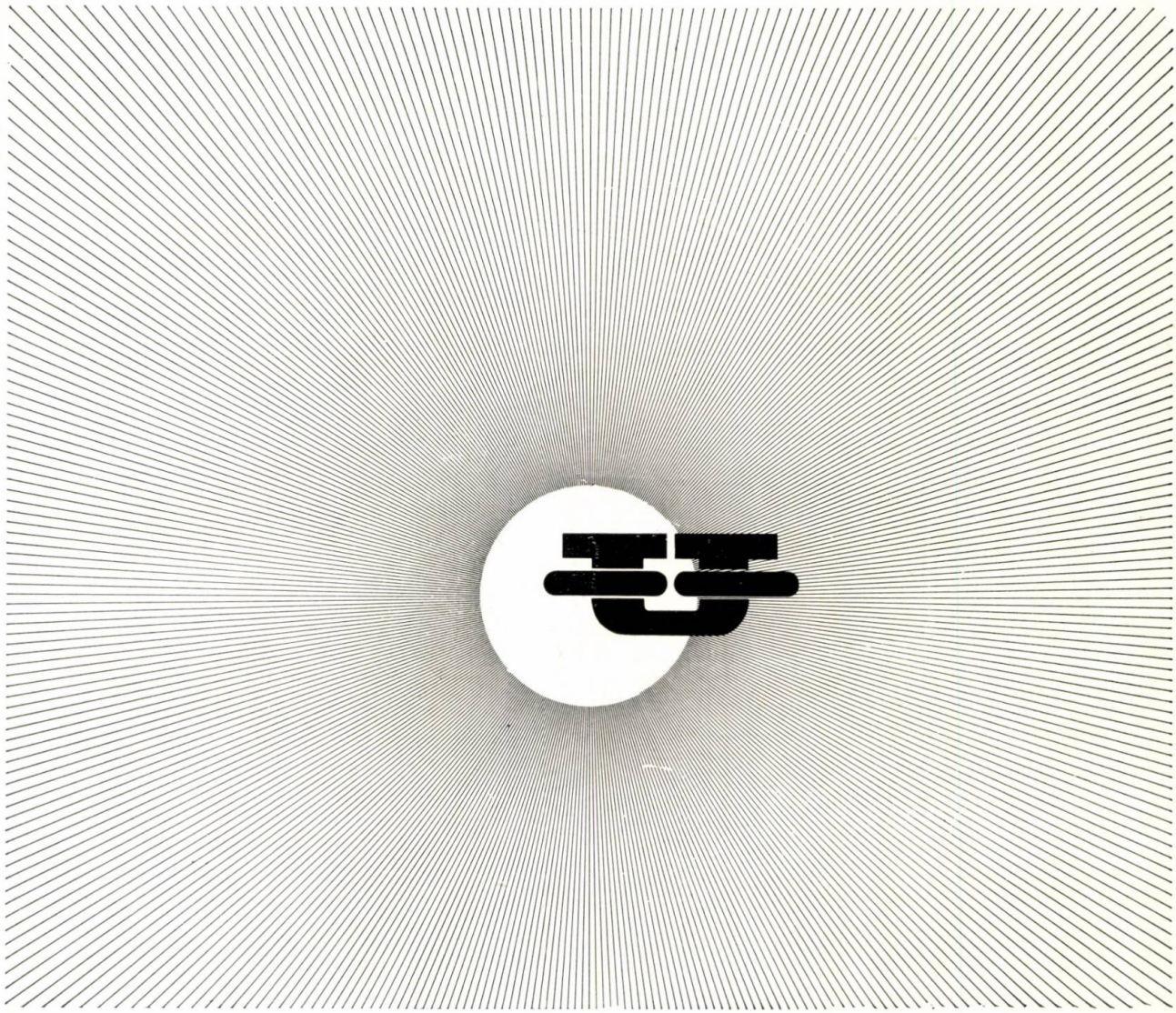
CHEMIE — EXPORT — IMPORT
R.D.G., 1055, Berlin, Storkower Str. 133
Telex 011 2171

BITTERFELD

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM



UGILOR

O marcă cu renume mondial

Pentru a primi gratuit o documentație, bifați produsul sau produsele din gama care vă interesează:

- ACRILONITRIL
- ACID CIANHIDRIC
- ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- METACRILAT DE METIL
- METACRILAT DE ETIL
- METACRILAT DE BUTIL
- METACRILAT DE IZOBUTIL
- METACRILAT DE HEXIL
- METACRILAT DE HEPTIL
- METACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- METACRILAT DE LAURIL
- METACRILAT DE STEARIL
- METACRILAT DE DIMETIL-AMINOETIL
- MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ACID METACRILIC
- ACRILAT DE METIL
- ACRILAT DE ETIL
- ACRILAT DE BUTIL
- ACRILAT DE IZOBUTIL
- ACRILAT DE HEXIL
- ACRILAT DE HEPTIL
- ACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ACRILAT DE DIIZOOCTIL
- ACID ACRILIC
- ACRILAMIDĂ
- ACETONITRIL

BON DE DECUPAT

Nume..... Instituție.....

Adresă .....

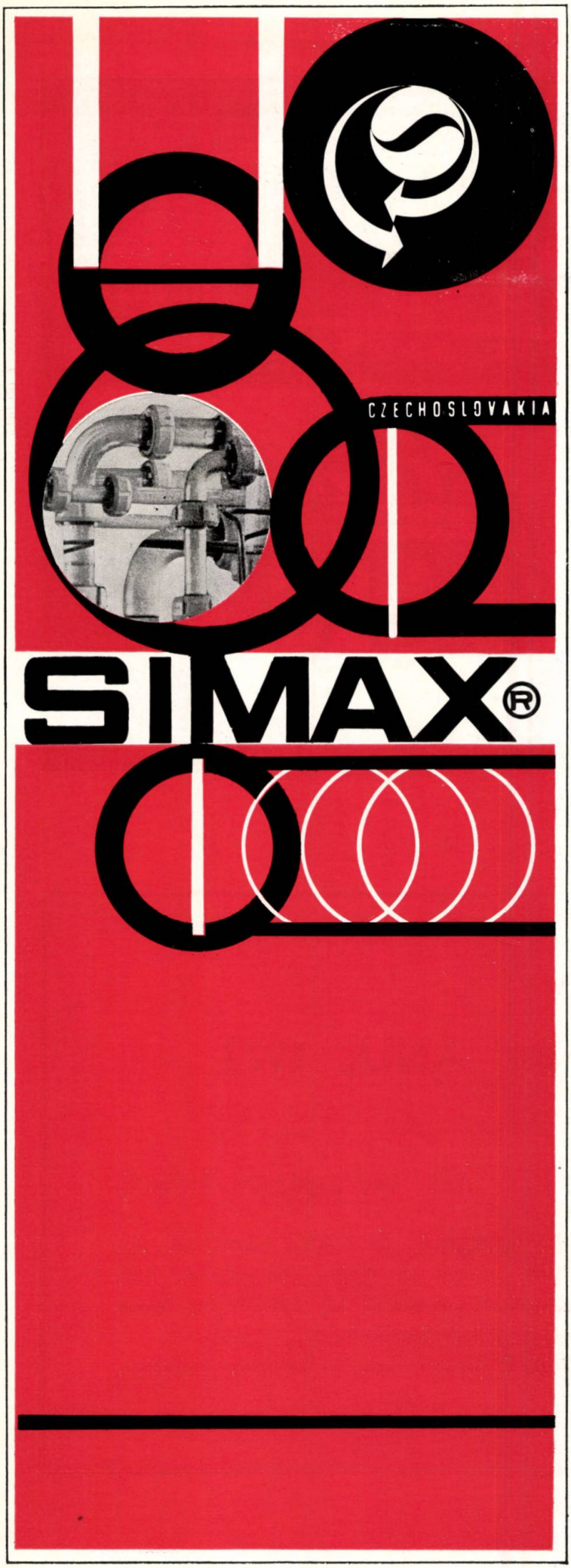
Trimiteți acest bon completat la Direction Commerciale UGILOR, 5, rue du Général Foy, Paris 8. — FRANCE — tel. 292.31.00

PUBLICOM

Bazîndu-se pe calitate, varietate mare a produselor,
UGILOR exportă cu regularitate în peste 30 de țări
UGILOR este prezent în cinci continente
UGILOR produce în prezent 200 000 t/an monomeri acrilici
UGILOR, o societate franceză care trece frontierele

LISTA REPREZENTANȚELOR ÎN STRĂINĂTATE 1972

CARST & WALKER PTY LTD. — Africa de Sud — 37 Von Brandis Street Johannesburg
BRENNTAG GmbH — Republica Federală a Germaniei — Reichspräsidentenstrasse 21/25 433 Mulheim/Ruhr
FRANCOLOR — Argentina — Libertad 1325 BUENOS AIRES
BROWN & DUREAU Ltd. — Australia — Kavanagh & Ireland Streets SOUTH MELBOURNE, 3205 Vic. 38—44 Mountain Street SYDNEY, 2000 N.S.W.
DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT — Austria — Am Neumarkt 10 — Postfach 30. 1037 WIEN
ETS V. MARCOUX — Belgia — 4/10, rue du Dobbelenberg 1130 BRUXELLES
SCANBRAS INDUSTRIAL e COMERCIAL S.A. — Brazilia — Rue Marquês de Itú, 70—10 Sao—Paulo
KEMITURA A/S — Danemarca — Römersgade 3 COPENHAGUE K
UGIMICA S.A. — Spania — Torre de Madrid Princesa, 1 — Planta 10 nr. 11 MADRID 8
KINGSLEY & KEITH (CHEMICALS) Ltd. — Anglia — Suffolk House George Street CROYDON, CR 9 3 QL
MANFRED GOTTESMANN — Israel — 22, Lilienblum Street TEL — AVIV
UGINE KUHLMANN CHIMICA/CAFFARO — ITALIA — Via Privata Vasto nr 1 — MILAN 20 121
CIA. FRANCOLOR MEXICANA — MEXIC — Calle San Andres Atoto 100 — Naucalpan de Juarez — Edo de Mexico — MEXICO
BROWN & DUREAU Ltd. — Noua Zeelandă — 14 Heather Street Parnell AUCKLAND 1
NEFRAN-CHEMIE N.V. — Olanda — NIJENBURG 75 Buitenveldert AMSTERDAM
A.F. GOUVELA Lda — Portugalia — Avenida Infante Santo 52—10 LISBONNE
AKTIEBOLAGET TREBEC — Suedia — Floragatan 2 S 102 45 STOCKHOLM 5
SUGRO S.A. — Elveția — Sevogelstrasse 21 BALE
PABALK TICARET LIMITED SIRKETI — Turcia — Meşrutiyet Caddesi No. 99/1 Tarhan Han ISTANBUL
UGINE KUHLMANN OF AMERICA INC. — SUA — 745 Fifth Avenue NEW YORK, N.Y. 10 022
MARCEL LEVECQ — Iugoslavia — 18, rue Volney — Paris 2e FRANCE
E.G. RIGASEPE — GRECE — 32 Marni Street — ATHENES 102
OY SOKEMIA AB — FINLANDE — Mannerheimintie 9A HELSINKI 10



Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

✧ *Moderne*

✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adrsée au marche roumain en pleine évolution

EXPERIMENTATE
PE PLAN INTERNAȚIONAL SIGURE, SUPUSE LA DIFERITE ÎNCERCĂRI

COMPRESOARE CENTRIFUGALE

pentru aer și gaze inerte, prezintă siguranță în exploatare și au multiple aplicații.

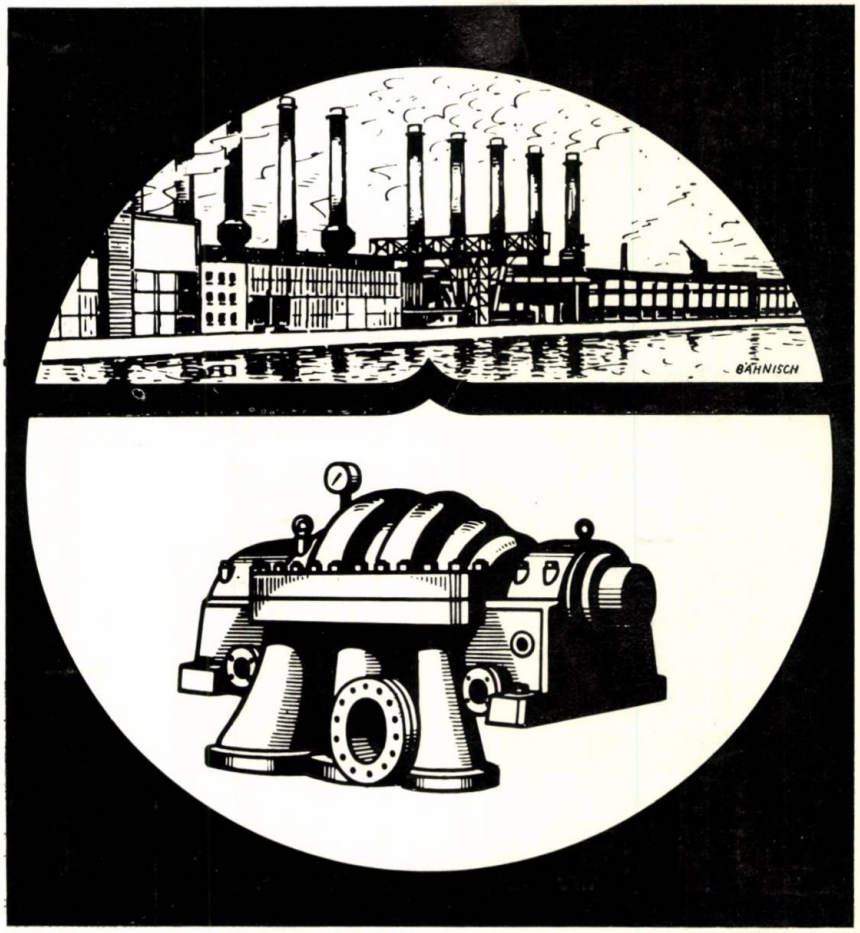
În țară și în străinătate sînt folosite astfel de compresoarele centrifugale care prezintă o deosebită eficacitate economică. Se livrează pentru instalații centrale de aer comprimat, în industrie, în exploatarea minieră și în metalurgie, pentru instalații de transport pneumatice, instalații de separare a aerului, pentru producerea de aer comprimat, pentru procese chimice, pentru comprimarea aerului în instalații de producere a gazului de fisiune și pentru multe alte utilizări în domeniul transportului de fluide, cu o capacitate de pînă la 100 000 m³/h.

CEREȚI INFORMAȚII SUPLIMENTARE.

VEB PUMPEN — UND GEBLÄSEWERK LEIPZIG BETRIEB DES VEB KOMBINAT PUMPEN UND VERDICHTER HALLE
DDR- 7031 LEIPZIG, KLINGENSTRASSE 16—18

EXPORTATOR

TECHNOCOMMERZ GMBH
DDR — 108 BERLIN — JOHANNES-DIECKMANN-STRASSE 4—6
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ
AMBASADA R.D.G. ÎN R.S. ROMÂNIA
HPA TKB TECHNOCOMMERZ
BUCUREȘTI, DRUMUL TABEREI, COMPOZITORILOR 30, SC. 1



ABONAȚI-VĂ

PENTRU ANUL 1973

LA

REVISTA DE CHIMIE LEI 160 (apariție lunară)

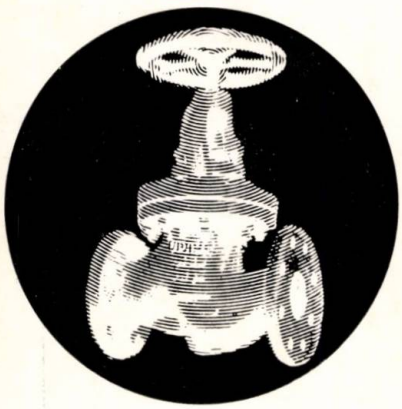
Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE, București, Calea Plevnei nr. 139, Sectorul VII, telefon 49.22.60 în contul de virament nr. 640.301.14, Banca Națională a Republicii Socialiste România, Filiala Sectorului I.
Costul unui abonament anual individual pentru cadrele tehnice, didactice, studenți etc. lei 30.

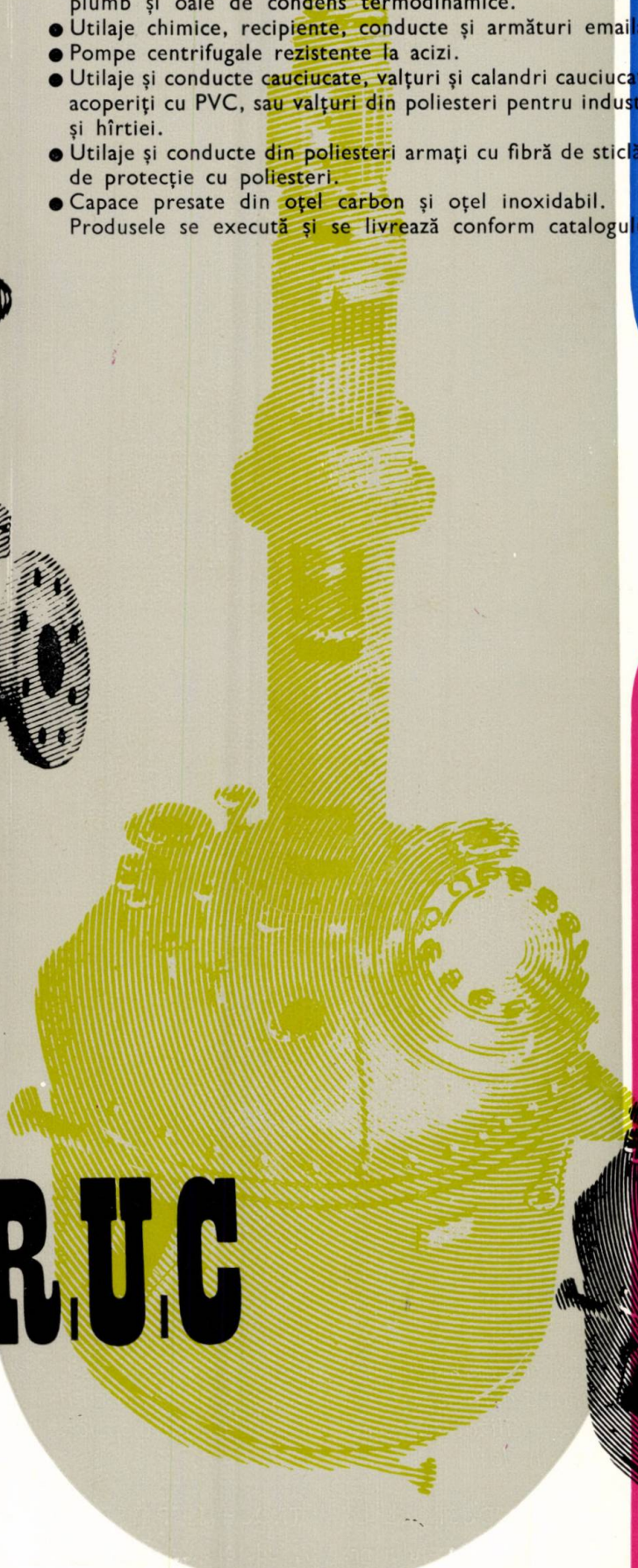
UZINA DE PROTOTIPURI ȘI REPARAȚII DE UTILAJ CHIMIC

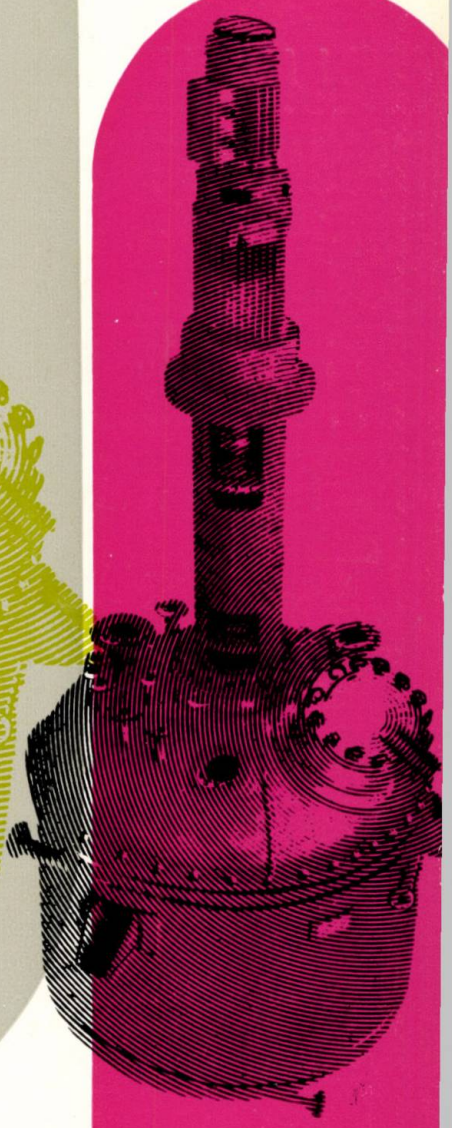
PRODUCE:

- Utilaje chimice — prototipuri, unicate și piese de schimb pentru tot felul de recipiente cu și fără presiune din oțel carbon, plumbuite omogen sau căptușite cu tablă de plumb, cauciucate sau ebonitate sau cu protecție anticorosivă din poliesteri armați cu fibră de sticlă, din oțel inoxidabil și anticorosiv de tipul Cr.Ni 18/8 și Cr.Ni.Mo 18/8/2, din oțel refractar sau din aluminiu și aliajele sale.
- Armături industriale din oțel inoxidabil și anticorosiv, robineți din plumb și oale de condens termodinamice.
- Utilaje chimice, recipiente, conducte și armături emailate antiacid.
- Pompe centrifugale rezistente la acizi.
- Utilaje și conducte cauciucate, valțuri și calandri cauciucați, ebonitați, acoperiți cu PVC, sau valțuri din poliesteri pentru industria celulozei și hîrtiei.
- Utilaje și conducte din poliesteri armați cu fibră de sticlă și acoperiri de protecție cu poliesteri.
- Capace presate din oțel carbon și oțel inoxidabil.

Produsele se execută și se livrează conform catalogului.







U.P.R.U.C

FĂGĂRAȘ
ROMÂNIA

STR. ILENI Nr. 1

REBONEX

1973 MAR 16

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETRO-CHIMIE PITESTI

Valorificînd superior unele uleiuri din industria petrolieră și cocso-chimică, produce negru de fum de înaltă abraziune de tip HAF și ISAF — cunoscuta și apreciata marcă REBONEX — utilizat cu succes în industria anvelopelor.

Detalii și mostre se obțin la:

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE PITEȘTI

Șoseaua Giurgiului nr. 127, Județul Argeș

Telefon: 31 080 • Telex: 018236; 018248 — ROMÂNIA